

IN THE U.S. PATENT AND TRADEMARK OFFICE

Applicant: WATANABE, Takeru et al Conf.:  
Appl. No.: NEW Group:  
Filed: September 29, 2003 Examiner:  
For: NOVEL TERTIARY (METH) ACRYLATES HAVING  
LACTONE STRUCTURE, POLYMERS, RESIST  
COMPOSITIONS AND PATTERNING PROCESS

L E T T E R

Commissioner for Patents  
P.O. Box 1450  
Alexandria, VA 22313-1450

September 29, 2003

Sir:

Under the provisions of 35 U.S.C. § 119 and 37 C.F.R. § 1.55(a), the applicant(s) hereby claim(s) the right of priority based on the following application(s):

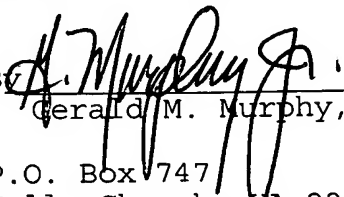
<u>Country</u>	<u>Application No.</u>	<u>Filed</u>
JAPAN	2002-285175	September 30, 2002

A certified copy of the above-noted application(s) is(are) attached hereto.

If necessary, the Commissioner is hereby authorized in this, concurrent, and future replies, to charge payment or credit any overpayment to Deposit Account No. 02-2448 for any additional fee required under 37 C.F.R. §§ 1.16 or 1.17; particularly, extension of time fees.

Respectfully submitted,

BIRCH, STEWART, KOLASCH & BIRCH, LLP

By   
Gerald M. Murphy, Jr., #28,977

P.O. Box 747  
Falls Church, VA 22040-0747  
(703) 205-8000

GMM/smt  
0171-1021P

Attachment(s)

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

WATANABE et al  
September 29 2003  
BSKB, LLP  
703-205-8000  
0171-1021P  
1041

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出 願 年 月 日  
Date of Application:

2002年 9月30日

出 願 番 号  
Application Number:

特願2002-285175

[ ST.10/C ]:

[ JP2002-285175 ]

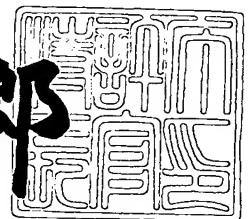
出 願 人  
Applicant(s):

信越化学工業株式会社

2003年 2月21日

特 許 庁 長 官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

太田信一郎



出証番号 出証特2003-3009611

【書類名】 特許願

【整理番号】 14400

【提出日】 平成14年 9月30日

【あて先】 特許庁長官 太田 信一郎 殿

【国際特許分類】 G03F 07/039

【発明者】

【住所又は居所】 新潟県中頸城郡頸城村大字西福島 2 8 - 1 信越化学工業株式会社 新機能材料技術研究所内

【氏名】 渡辺 武

【発明者】

【住所又は居所】 新潟県中頸城郡頸城村大字西福島 2 8 - 1 信越化学工業株式会社 新機能材料技術研究所内

【氏名】 金生 剛

【発明者】

【住所又は居所】 新潟県中頸城郡頸城村大字西福島 2 8 - 1 信越化学工業株式会社 新機能材料技術研究所内

【氏名】 長谷川 幸士

【特許出願人】

【識別番号】 000002060

【氏名又は名称】 信越化学工業株式会社

【代理人】

【識別番号】 100079304

【弁理士】

【氏名又は名称】 小島 隆司

【選任した代理人】

【識別番号】 100114513

【弁理士】

【氏名又は名称】 重松 沙織

【選任した代理人】

【識別番号】 100120721

【弁理士】

【氏名又は名称】 小林 克成

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 003207

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

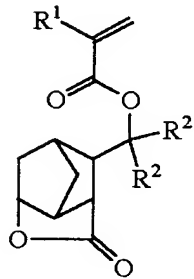
【書類名】 明細書

【発明の名称】 ラクトン構造を有する三級（メタ）アクリレート化合物、その重合体、レジスト材料及びパターン形成方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 下記一般式（1）で示される（メタ）アクリレート化合物。

【化 1】

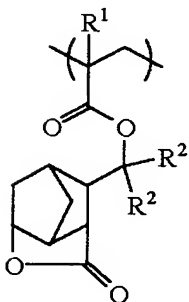


(1)

（式中、 $R^1$ は水素原子又はメチル基、 $R^2$ は炭素数 1～10 の直鎖状、分岐状又は環状の 1 価炭化水素基を表す。又は、 $R^2$ 同士が互いに結合してこれら  $R^2$ が結合する炭素原子と共に環を形成してもよい。）

【請求項 2】 下記一般式（1 a）で示される繰り返し単位を含有し、重量平均分子量 2, 0 0 0～1 0 0, 0 0 0であることを特徴とする重合体。

【化 2】

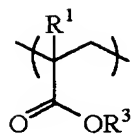


(1a)

（式中、 $R^1$ は水素原子又はメチル基、 $R^2$ は炭素数 1～10 の直鎖状、分岐状又は環状の 1 価炭化水素基を表す。又は、 $R^2$ 同士が互いに結合してこれら  $R^2$ が結合する炭素原子と共に環を形成してもよい。）

【請求項 3】 更に、下記一般式（2 a）で示される繰り返し単位を 1 種又は 2 種以上含有することを特徴とする請求項 2 に記載の重合体。

## 【化 3】

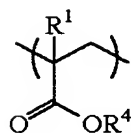


(2a)

(式中、 $R^1$ は水素原子又はメチル基、 $R^3$ は水酸基、カルボニル基、エステル結合又はエーテル結合を含んでいてもよい炭素数4～20の三級アルキル基を表す。)

【請求項4】 更に、下記一般式(3a)で示される繰り返し単位を1種又は2種以上含有することを特徴とする請求項3に記載の重合体。

## 【化 4】



(3a)

(式中、 $R^1$ は水素原子又はメチル基、 $R^4$ は水酸基、カルボニル基、エステル結合、エーテル結合又はシアノ基を含む炭素数2～20のアルキル基を表す。)

【請求項5】 一般式(1a)で示される繰り返し単位のモル分率が少なくとも5%であることを特徴とする請求項2乃至4のいずれか1項に記載の重合体。

【請求項6】 請求項2乃至5のいずれか1項に記載の重合体を含有することを特徴とするレジスト材料。

【請求項7】 (A) 請求項2乃至5のいずれか1項に記載の重合体、  
(B) 酸発生剤、  
(C) 有機溶剤  
を含有することを特徴とするレジスト材料。

【請求項8】 (A) 請求項2乃至5のいずれか1項に記載の重合体、  
(B) 酸発生剤、  
(C) 有機溶剤、

(D) 塩基性化合物

を含有することを特徴とするレジスト材料。

【請求項 9】 (1) 請求項 6 乃至 8 のいずれか 1 項に記載のレジスト材料を基板上に塗布する工程、

(2) 次いで、加熱処理後、フォトマスクを介して波長 3 0 0 n m 以下の高エネルギー線又は電子線で露光する工程、

(3) 加熱処理後、現像液を用いて現像する工程からなることを特徴とするパターン形成方法。

【発明の詳細な説明】

【0 0 0 1】

【発明の属する技術分野】

本発明は、(1) 微細加工技術に適したレジスト材料のベース樹脂用のモノマーとして有用かつ新規な(メタ)アクリレート化合物、(2) それらを原料とした重合体、(3) その重合体を含有するレジスト材料、及び(4) そのレジスト材料を用いたパターン形成方法、に関する。

【0 0 0 2】

【従来の技術】

近年、L S I の高集積化と高速度化に伴い、パターンルールの微細化が求められているなか、次世代の微細加工技術として遠紫外線リソグラフィーが有望視されている。中でもK r F エキシマレーザー光、A r F エキシマレーザー光を光源としたフォトリソグラフィーは、0. 3  $\mu$  m 以下の超微細加工に不可欠な技術としてその実現が切望されている。

【0 0 0 3】

エキシマレーザー光、特に波長 1 9 3 n m の A r F エキシマレーザー光を光源としたフォトリソグラフィーで用いられるレジスト材料に対しては、該波長における高い透明性を確保することは当然として、薄膜化に対応できる高いエッチング耐性、高価な光学系材料に負担をかけない高い感度、そして何よりも、微細なパターンを正確に形成できる高い解像性能を併せ持つことが求められている。これらの要求を満たすためには、高透明性、高剛直性かつ高反応性のベース樹脂の

開発が必要であるが、現在知られている高分子化合物の中には、これらの特性をすべて備えるものがなく、未だ実用に足るレジスト材料が得られていないのが現状である。

#### 【0004】

高透明性樹脂としては、アクリル酸又はメタクリル酸誘導体の共重合体（特開平4-39665号公報）、ノルボルネン誘導体由来の脂肪族環状化合物を主鎖に含有する高分子化合物（特開平10-10739号公報）が知られているが、そのいずれもが満足のいくものではない。例えば、アクリル酸又はメタクリル酸誘導体の共重合体は、高反応性モノマーの導入や酸不安定単位の増量が自由のできることで反応性を高めることは比較的容易だが、主鎖の構造上剛直性を高めることは極めて難しい。一方、脂肪族環状化合物を主鎖に含有する高分子化合物については、剛直性は許容範囲内にあるものの、主鎖の構造上ポリ（メタ）アクリレートよりも酸に対する反応性が鈍く、また重合の自由度も低いことから、容易には反応性を高められない。加えて、主鎖の疎水性が高いために、基板に塗布した際に密着性が劣るという欠点も有する。従って、これらの高分子化合物をベース樹脂としてレジスト材料を調製した場合、感度と解像性は足りていても、エッチングには耐えられない、あるいは許容できるエッチング耐性を有していても低感度、低解像性で実用的でないという結果に陥ってしまう。

#### 【0005】

##### 【特許文献1】

特開平4-39665号公報

##### 【特許文献2】

特開平10-10739号公報

#### 【0006】

##### 【発明が解決しようとする課題】

本発明は上記事情に鑑みなされたもので、300nm以下の波長、特にArFエキシマレーザー光を光源としたフォトリソグラフィーにおいて、密着性、透明性、エッチング耐性及び解像性のすべてに優れたレジスト材料用の重合体の原料となるモノマー、その重合体、その重合体をベース樹脂として含有するレジスト



材料及びこのレジスト材料を用いたパターン形成方法を提供することを課題とする。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】

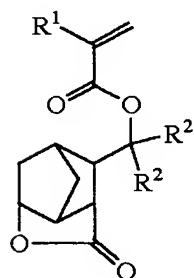
本発明者は上記目的を達成するため、鋭意検討を重ねた結果、後述の方法により、下記一般式（1）で示されるラクトン構造を有する（メタ）アクリレート化合物が高収率かつ簡便に得られ、更に、この（メタ）アクリレート化合物を重合して得られる高分子化合物が、エキシマレーザーの露光波長での透明性が高く、これをベース樹脂として用いたレジスト材料が、基板密着性、エッチング耐性及び解像性に優れることを見出した。これは本（メタ）アクリレート化合物の構造中のラクトン部分が優れた基板密着性に、多環構造が高エッチング耐性に、三級エステル構造が高解像性にそれぞれ寄与が大きいためと考えられる。

【0008】

従って、本発明は以下の（メタ）アクリレート化合物、その重合体、レジスト材料及びパターン形成方法を提供する。

1. 下記一般式（1）で示される（メタ）アクリレート化合物。

【化5】

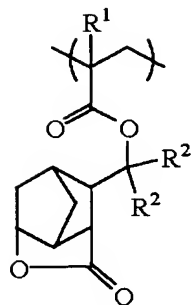


(1)

（式中、 $R^1$ は水素原子又はメチル基、 $R^2$ は炭素数1～10の直鎖状、分岐状又は環状の1価炭化水素基を表す。又は、 $R^2$ 同士が互いに結合してこれら $R^2$ が結合する炭素原子と共に環を形成してもよい。）

2. 下記一般式（1a）で示される繰り返し単位を含有し、重量平均分子量2,000～100,000であることを特徴とする重合体。

【化 6】

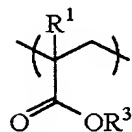


(1a)

(式中、 $R^1$ は水素原子又はメチル基、 $R^2$ は炭素数1～10の直鎖状、分岐状又は環状の1価炭化水素基を表す。又は、 $R^2$ 同士が互いに結合してこれら $R^2$ が結合する炭素原子と共に環を形成してもよい。)

3. 更に、一般式(2a)で示される繰り返し単位を含有することを特徴とする前項2の重合体。

【化 7】

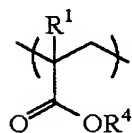


(2a)

(式中、 $R^1$ は水素原子又はメチル基、 $R^3$ は水酸基、カルボニル基、エステル結合又はエーテル結合を含んでいてもよい炭素数4～20の三級アルキル基を表す。)

4. 更に、下記一般式(3a)で示される繰り返し単位を1種又は2種以上含有することを特徴とする前項3に記載の重合体。

【化 8】



(3a)

(式中、 $R^1$ は水素原子又はメチル基、 $R^4$ は水酸基、カルボニル基、エステル結合、エーテル結合又はシアノ基を含む炭素数2～20のアルキル基を表す。)

5. (A) 前項 2 乃至 4 に記載の重合体、

(B) 酸発生剤、

(C) 有機溶剤

を含有することを特徴とするレジスト材料。

6. (A) 前項 2 乃至 4 に記載の重合体、

(B) 酸発生剤、

(C) 有機溶剤、

(D) 塩基性化合物

を含有することを特徴とするレジスト材料。

7. (1) 前項 5 又は 6 に記載のレジスト材料を基板上に塗布する工程、

(2) 次いで、加熱処理後、フォトリソマスクを介して波長 3 0 0 n m 以下の高エネルギー線又は電子線で露光する工程、

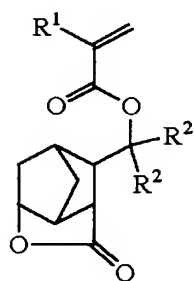
(3) 加熱処理後、現像液を用いて現像する工程  
からなることを特徴とするパターン形成方法。

【 0 0 0 9 】

以下、本発明を詳細に説明する。

本発明のラクトン構造を有する（メタ）アクリレート化合物は、下記一般式（1）で表されるものである。

【化 9】



(1)

（式中、 $R^1$ は水素原子又はメチル基、 $R^2$ は炭素数 1 ～ 1 0 の直鎖状、分岐状又は環状の 1 価炭化水素基を表す。又は、 $R^2$ 同士が互いに結合してこれら  $R^2$  が結合する炭素原子と共に環を形成してもよい。）

【 0 0 1 0 】

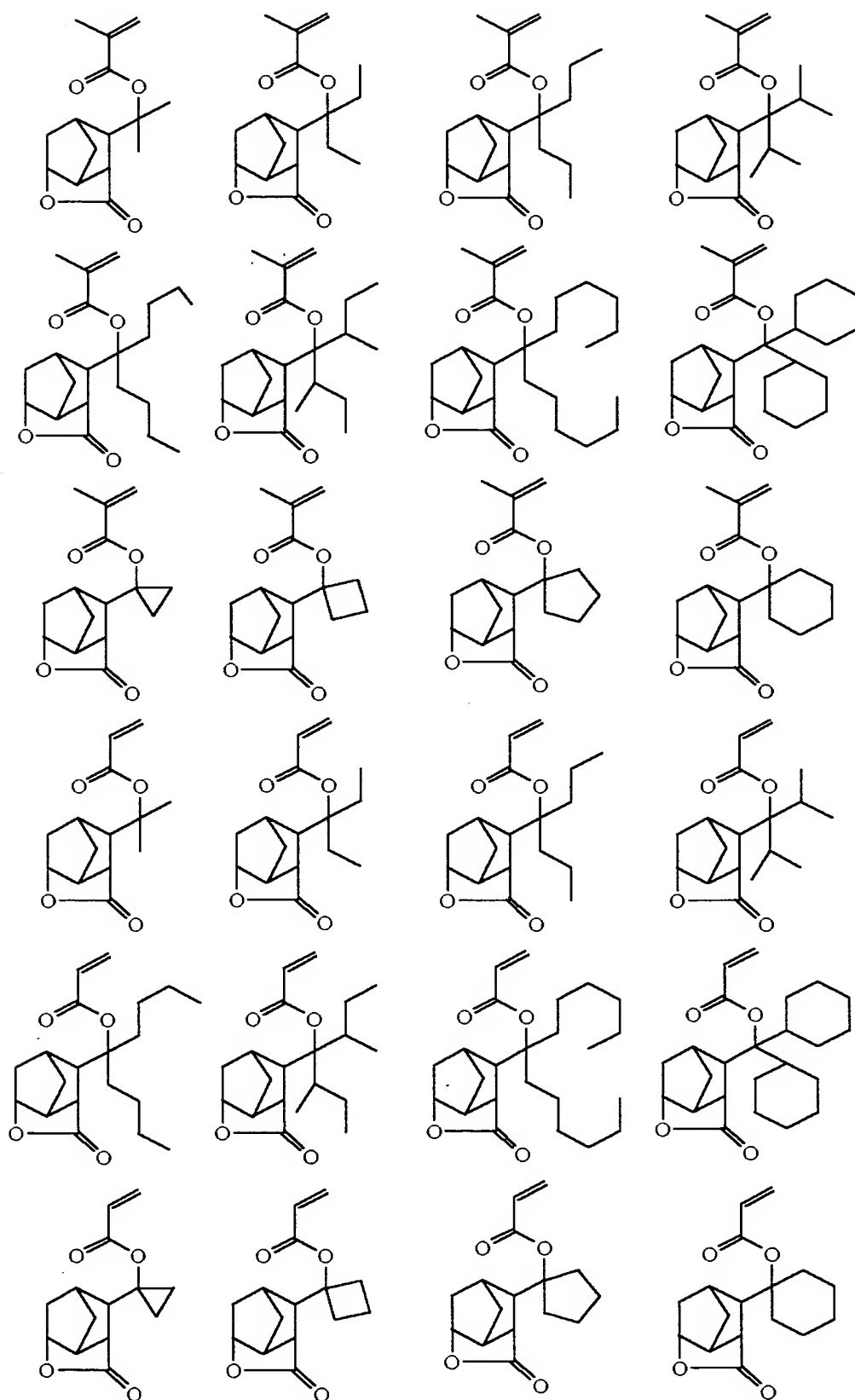
$R^2$ の炭素数1～10の直鎖状、分岐状又は環状の1価炭化水素基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、2-プロピル基、ブチル基、2-ブチル基、イソブチル基、t-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、シクロヘキシル基、デシル基を例示でき、 $R^2$ 同士が互いに結合して環を形成する場合は、これらが結合してできるアルキレン基としてエチレン基、プロピレン基、トリメチレン基、テトラメチレン基などの炭素数2～20、特に2～10のものを例示できる。用途に応じて $R^2$ を選択することにより、極性、酸脱離性などの分子全体の性質を最適に調整し、ひいては本化合物を利用したフォトレジストの特性を調整することが可能である。

## 【0011】

本発明のエステル化合物として具体的には下記の化合物を例示できるが、これらに限定されない。

## 【0012】

【化 10】



## 【0013】

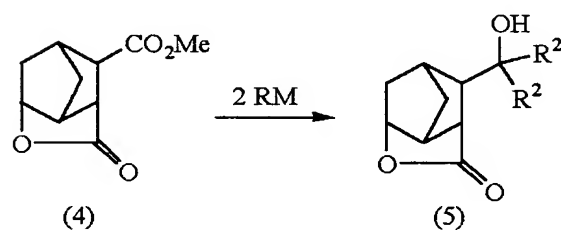
本発明の式(1)のエステル化合物は、例えば以下に示す2段階の合成法で製造できるが、本発明においてはこの方法に限定されるものではない。以下、詳しく説明する。

## 【0014】

まず、第1段階の反応は、下記に示すように、アルキル金属の付加反応であって、式(4)で示されるラクトンエステル化合物のエステル部分に、溶媒中、2当量のアルキル金属を付加させることにより、式(5)で示される三級アルコール化合物を得る。

## 【0015】

## 【化11】



(式中、 $R^2$ は炭素数1～10の直鎖状、分岐状又は環状の炭化水素基、MはNa、K、Li又はMgXを表す。Xはハロゲンを表す。)

## 【0016】

上記付加反応に用いられるアルキル金属(RM)としては、メチルリチウム、メチルマグネシウムブロミド、メチルマグネシウムクロリド、エチルナトリウム、プロピルカリウム、イソプロピルマグネシウムヨード、ブチルリチウム、2-ブチルリチウム、t-ブチルリチウムを例示できる。アルキル金属の使用量は、原料1モルに対し1.5モル～10モル、特に1.8モル～3モルとすることが好ましい。1.5モル未満の使用では、原料が大量に残存するため収率が大幅に低下する場合があります。3モルを超える使用では、副反応が顕著となり、収率が大幅に低下する場合がある。

## 【0017】

上記付加反応に用いられる溶媒としては、トルエン、ヘキサン、ヘプタンなどの炭化水素類；ジブチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、テ

トラヒドロフランなどのエーテル類から選択して単独あるいは2種類以上を混合して用いることができる。

【0018】

上記付加反応の反応温度は、 $-80^{\circ}\text{C}$ ～ $50^{\circ}\text{C}$ 程度が好ましく、反応条件により適切な反応温度を選べるが、例えばアルキル金属としてブチルリチウムを用いた場合は、 $-80^{\circ}\text{C}$ ～ $-60^{\circ}\text{C}$ 、メチルマグネシウムブロミドを用いた場合は $-40^{\circ}\text{C}$ ～ $10^{\circ}\text{C}$ が特に好ましい。反応温度が高くなるほど副反応が顕著になるため、現実的速度で反応が進行する範囲のなるべく低温で反応を行うことが、高収率を達成するために重要である。

【0019】

上記付加反応の反応時間は収率向上のため薄層クロマトグラフィー、ガスクロマトグラフィーなどにより反応の進行を追跡して決定することが好ましいが、通常30分～20時間程度である。

【0020】

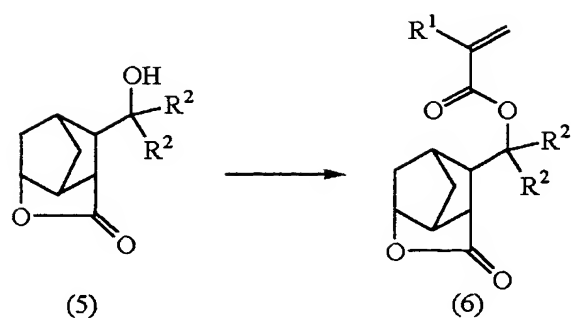
反応は窒素雰囲気下、原料溶液にアルキル金属溶液を添加するか、もしくはアルキル金属溶液に原料を添加することにより行われる。反応終了後は通常の水系後処理 (aqueous work-up) により目的物 (5) の三級アルコールを得る。目的物 (5) は再結晶、クロマトグラフィー、蒸留などの常法により精製することが可能である。

【0021】

第2段階の反応は、下記に示したように、三級アルコール (5) の (メタ) アクリロイル化反応であり、(メタ) アクリル酸クロリドと塩基を用いる方法、(メタ) アクリル酸とジシクロヘキシルカルボジイミドなどの脱水縮合剤を用いたエステル化などの常法に従って行うことができる。必要があれば、得られた (メタ) アクリレート化合物 (1) はクロマトグラフィー、蒸留、再結晶などの常法により精製することが可能である。

【0022】

【化 1 2】

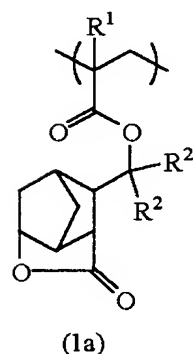


(式中  $R^1$  は水素原子又はメチル基、 $R^2$  は炭素数 1 ～ 10 の直鎖状、分岐状又は環状の炭化水素基を示す。)

【0023】

また、本発明は前記一般式 (1) で示されるエステル化合物を原料とし、前記一般式 (1 a) で示される繰り返し単位を含有し、重量平均分子量 2,000 ～ 100,000 である重合体を提供する。

【化 1 3】



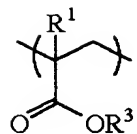
(式中、 $R^1$  は水素原子又はメチル基、 $R^2$  は炭素数 1 ～ 10 の直鎖状、分岐状又は環状の 1 価炭化水素基を表す。又は、 $R^2$  同士が互いに結合してこれら  $R^2$  が結合する炭素原子と共に環を形成してもよい。)

【0024】

本発明の重合体は、下記一般式 (2 a) で示される繰り返し単位を 1 種又は 2 種以上含有することが好ましい。



## 【化 14】



(2a)

(式中、 $R^1$ は水素原子又はメチル基、 $R^3$ は水酸基、カルボニル基、エステル結合又はエーテル結合を含んでもよい炭素数4～20の三級アルキル基を表す。)

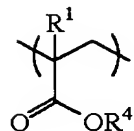
## 【0025】

前記一般式(2a)において、 $R^1$ は水素原子又はメチル基である。 $R^3$ は水酸基、カルボニル基、エステル結合又はエーテル結合を含んでもよい炭素数4～20の三級アルキル基である。 $R^2$ の三級アルキル基として具体的には、*t*-ブチル基、*t*-ペンチル基、1-エチル-1-メチルプロピル基、トリエチルカルビニル基、1-メチルシクロペンチル基、1-エチルシクロペンチル基、1-シクロペンチルシクロペンチル基、1-シクロヘキシルシクロペンチル基、1-メチルシクロヘキシル基、1-エチルシクロヘキシル基、1-シクロペンチルシクロヘキシル基、1-シクロヘキシルシクロヘキシル基、2-メチル-2-ノルボニル基、2-エチル-2-ノルボニル基、8-メチル-8-トリシクロ[5.2.1.0<sup>2,6</sup>]デシル基、8-エチル-8-トリシクロ[5.2.1.0<sup>2,6</sup>]デシル基、3-メチル-3-テトラシクロ[4.4.0.1<sup>2,5</sup>.1<sup>7,10</sup>]ドデシル基、3-エチル-3-テトラシクロ[4.4.0.1<sup>2,5</sup>.1<sup>7,10</sup>]ドデシル基、2-メチル-2-アダマンチル基、2-エチル-2-アダマンチル基、1-アダマンチル-1-メチルエチル基、1-メチル-3-オキソ-1-シクロヘキシル基、1-メチル-1-(テトラヒドロフラン-2-イル)エチル基、5-ヒドロキシ-2-メチル-2-アダマンチル基、5-ヒドロキシ-2-エチル-2-アダマンチル基を例示できるが、これらに限定されない。前記一般式(2a)で示される繰り返し単位を十分量含有することにより酸の作用で分解してカルボン酸を発生しアルカリ可溶性となる重合体を与える。

## 【0026】

更に、本発明の重合体は、下記一般式(3a)で示される繰り返し単位を1種又は2種以上含有してもよい。

【化15】



(3a)

(式中、 $R^1$ は水素原子又はメチル基、 $R^4$ は水酸基、カルボニル基、エステル結合、エーテル結合又はシアノ基を含む炭素数2～20のアルキル基を表す。)

【0027】

前記一般式(3a)において、 $R^1$ は水素原子又はメチル基、 $R^4$ は水酸基、カルボニル基、エステル結合、エーテル結合又はシアノ基を含む炭素数2～20のアルキル基である。 $R^4$ のアルキル基として具体的には、2-ヒドロキシエチル基、2-シアノエチル基、3-ヒドロキシ-1-アダマンチル基、3、5-ジヒドロキシ-1-アダマンチル基、ヒドロキシノルボルナン-2-イル基、3-シアノ-1-アダマンチル基、シアノノルボルナン-2-イル基、2-オキソ-3-テトラヒドロフラニル基、2-オキソ-4-テトラヒドロフラニル基、4-オキサ-5-オキソトリシクロ[5.2.1.0<sup>2,6</sup>]デシル基、2,6-ノルボルナンカルボラクトン-3-イルメチル基、2,6-ノルボルナンカルボラクトン-5-イル基、3-メトキシカルボニル-2,6-ノルボルナンカルボラクトン-5-イル基、7-オキサ-2,6-ノルボルナンカルボラクトン-5-イル基を例示できるが、これらに限定されない。前記一般式(3a)で示される繰り返し単位の種類、導入量を調整することにより、重合体の親水・疎水性のバランスを最適化できる。

【0028】

本発明の重合体としては、前記(1a)、(2a)、(3a)の繰り返し単位に加え、更に、レジスト材料としての性能を向上させるために、下記のような重合性炭素-炭素2重結合を有する各種の化合物から得られる繰り返し単位を含有させることができる。

## 【0029】

これらを例示すると、(メタ)アクリル酸などの $\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和カルボン酸類；(メタ)アクリル酸エステル、クロトン酸エステル、マレイン酸エステルなどの $\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和カルボン酸エステル類；アクリロニトリルなどの $\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和ニトリル類；5,6-ジヒドロ-2H-ピラン-2-オンなどの $\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和ラクトン類；無水マレイン酸、無水イタコン酸、マレイミド類、ノルボルネン誘導体、テトラシクロ[4.4.0.1<sup>2,5</sup>.1<sup>7,10</sup>]ドデセン誘導体、アリルエーテル類、ビニルエーテル類、ビニルエステル類、ビニルシラン類等である。

## 【0030】

なお、本発明の重合体において、上記一般式(1a)で示される繰り返し単位のもル分率は、少なくとも5%であることが好ましく、より好ましくは10~60%、更に好ましくは15~50%である。また、式(2a)の繰り返し単位は、好ましくは10~70%、より好ましくは15~65%、更に好ましくは20~60%であり、式(3a)の繰り返し単位は、好ましくは0~60%、より好ましくは5~55%、更に好ましくは10~50%である。

## 【0031】

本発明の重合体は、前記一般式(1)に示される(メタ)アクリレートエステル化合物と必要に応じて上記の他の単位を形成し得る重合性化合物とをラジカル重合、アニオン重合、カチオン重合などの常法により重合させることにより製造することができる。

## 【0032】

本発明の重合体の重量平均分子量は2,000~100,000とすることが必要であり、2,000未満では成膜性、解像性に劣る場合があり、100,000を超えると解像性に劣る場合がある。

## 【0033】

本発明の重合体は、レジスト材料、特に化学増幅ポジ型レジスト材料のベースポリマーとして好適に用いられ、本発明は、上記重合体を含有するレジスト材料、とりわけポジ型レジスト材料を提供する。この場合、レジスト材料としては、  
(A) ベースポリマーとして上記重合体、

(B) 酸発生剤、

(C) 有機溶剤

必要により、

(D) 塩基性化合物

を含有するものが好ましい。

【 0 0 3 4 】

ここで、本発明で使用される (B) 成分の酸発生剤は、300nm以下の高エネルギー線又は電子線の照射により酸を発生する酸発生剤であり、かつ、この酸発生剤と先に示した本発明の重合体と有機溶剤とよりなるレジスト材料が均一溶液で、均一な塗布、成膜が可能であれば、いかなる酸発生剤でもよい。

【 0 0 3 5 】

本発明で使用可能な酸発生剤の具体例としては、

i. 下記一般式 (P1a-1)、(P1a-2) 又は (P1b) のオニウム塩、

ii. 下記一般式 (P2) のジアゾメタン誘導体、

iii. 下記一般式 (P3) のグリオキシム誘導体、

iv. 下記一般式 (P4) のビススルホン誘導体、

v. 下記一般式 (P5) のN-ヒドロキシイミド化合物のスルホン酸エステル、

vi. β-ケトスルホン酸誘導体、

vii. ジスルホン誘導体、

viii. ニトロベンジルスルホネート誘導体、

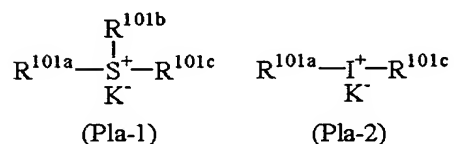
ix. スルホン酸エステル誘導体、

x. オキシムスルホン酸エステル

等が挙げられる。

【 0 0 3 6 】

【 化 1 6 】



(式中、R<sup>101a</sup>、R<sup>101b</sup>、R<sup>101c</sup>はそれぞれ炭素数1～12の直鎖状、分岐状又

は環状のアルキル基、アルケニル基、オキソアルキル基又はオキソアルケニル基、炭素数6～20のアリール基、又は炭素数7～12のアラルキル基又はアリールオキソアルキル基を示し、これらの基の水素原子の一部又は全部がアルコキシ基等によって置換されていてもよい。また、 $R^{101b}$ と $R^{101c}$ とは環を形成してもよく、環を形成する場合には、 $R^{101b}$ 、 $R^{101c}$ はそれぞれ炭素数1～6のアルキレン基を示す。 $K^-$ は非求核性対向イオンを表す。)

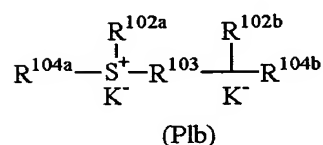
## 【0037】

上記 $R^{101a}$ 、 $R^{101b}$ 、 $R^{101c}$ は互いに同一であっても異なってもよく、具体的にはアルキル基として、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基、シクロプロピルメチル基、4-メチルシクロヘキシル基、シクロヘキシルメチル基、ノルボルニル基、アダマンチル基等が挙げられる。アルケニル基としては、ビニル基、アリル基、プロペニル基、ブテニル基、ヘキセニル基、シクロヘキセニル基等が挙げられる。オキソアルキル基としては、2-オキソシクロペンチル基、2-オキソシクロヘキシル基等が挙げられ、2-オキソプロピル基、2-シクロペンチル-2-オキソエチル基、2-シクロヘキシル-2-オキソエチル基、2-(4-メチルシクロヘキシル)-2-オキソエチル基等を挙げることができる。アリール基としては、フェニル基、ナフチル基等や、*p*-メトキシフェニル基、*m*-メトキシフェニル基、*o*-メトキシフェニル基、エトキシフェニル基、*p*-*tert*-ブトキシフェニル基、*m*-*tert*-ブトキシフェニル基等のアルコキシフェニル基、2-メチルフェニル基、3-メチルフェニル基、4-メチルフェニル基、エチルフェニル基、4-*tert*-ブチルフェニル基、4-ブチルフェニル基、ジメチルフェニル基等のアルキルフェニル基、メチルナフチル基、エチルナフチル基等のアルキルナフチル基、メトキシナフチル基、エトキシナフチル基等のアルコキシナフチル基、ジメチルナフチル基、ジエチルナフチル基等のジアルキルナフチル基、ジメトキシナフチル基、ジエトキシナフチル基等のジアルコキシナフチル基等が挙げられる。アラルキル基としてはベンジル基、フェニルエチル基、フェネチル基等が挙げられる。アリールオキソ

アルキル基としては、2-フェニル-2-オキシエチル基、2-(1-ナフチル)-2-オキシエチル基、2-(2-ナフチル)-2-オキシエチル基等の2-アリール-2-オキシエチル基等が挙げられる。K<sup>-</sup>の非求核性対向イオンとしては塩化物イオン、臭化物イオン等のハライドイオン、トリフレート、1, 1, 1-トリフルオロエタンスルホネート、ノナフルオロブタンスルホネート等のフルオロアルキルスルホネート、トシレート、ベンゼンスルホネート、4-フルオロベンゼンスルホネート、1, 2, 3, 4, 5-ペンタフルオロベンゼンスルホネート等のアリールスルホネート、メシレート、ブタンスルホネート等のアルキルスルホネートが挙げられる。

【0038】

【化17】



(式中、R<sup>102a</sup>、R<sup>102b</sup>はそれぞれ炭素数1～8の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基を示す。R<sup>103</sup>は炭素数1～10の直鎖状、分岐状又は環状のアルキレン基を示す。R<sup>104a</sup>、R<sup>104b</sup>はそれぞれ炭素数3～7の2-オキソアルキル基を示す。K<sup>-</sup>は非求核性対向イオンを表す。)

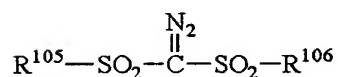
【0039】

上記R<sup>102a</sup>、R<sup>102b</sup>として具体的には、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロプロピルメチル基、4-メチルシクロヘキシル基、シクロヘキシルメチル基等が挙げられる。R<sup>103</sup>としては、メチレン基、エチレン基、プロピレン基、ブチレン基、ペンチレン基、ヘキシレン基、ヘプチレン基、オクチレン基、ノニレン基、1, 4-シクロヘキシレン基、1, 2-シクロヘキシレン基、1, 3-シクロペンチレン基、1, 4-シクロオクチレン基、1, 4-シクロヘキサンジメチレン基等が挙げられる。R<sup>104a</sup>、R<sup>104b</sup>としては、2-オキソプロピル基、2-オキソシクロペンチル基、2-オキソシクロヘキシル基、2-オキソ

シクロヘプチル基等が挙げられる。K<sup>-</sup>は式 (P1a-1) 及び (P1a-2) で説明したものと同様のものを挙げる事ができる。

【0040】

【化18】



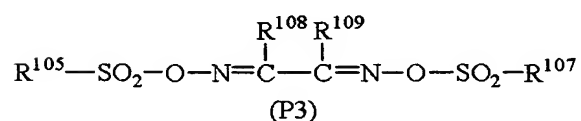
(式中、 $\overset{(P2)}{R^{105}}$ 、 $R^{106}$ は炭素数1～12の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基又はハロゲン化アルキル基、炭素数6～20のアリール基又はハロゲン化アリール基、又は炭素数7～12のアラルキル基を示す。)

【0041】

$R^{105}$ 、 $R^{106}$ のアルキル基としてはメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、アミル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基、ノルボルニル基、アダマンチル基等が挙げられる。ハロゲン化アルキル基としてはトリフルオロメチル基、1, 1, 1-トリフルオロエチル基、1, 1, 1-トリクロロエチル基、ノナフルオロブチル基等が挙げられる。アリール基としてはフェニル基、*p*-メトキシフェニル基、*m*-メトキシフェニル基、*o*-メトキシフェニル基、エトキシフェニル基、*p*-*tert*-ブトキシフェニル基、*m*-*tert*-ブトキシフェニル基等のアルコキシフェニル基、2-メチルフェニル基、3-メチルフェニル基、4-メチルフェニル基、エチルフェニル基、4-*tert*-ブチルフェニル基、4-ブチルフェニル基、ジメチルフェニル基等のアルキルフェニル基が挙げられる。ハロゲン化アリール基としてはフルオロフェニル基、クロロフェニル基、1, 2, 3, 4, 5-ペンタフルオロフェニル基等が挙げられる。アラルキル基としてはベンジル基、フェネチル基等が挙げられる。

【0042】

【化19】



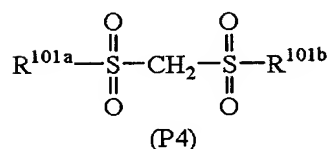
(式中、 $R^{107}$ 、 $R^{108}$ 、 $R^{109}$ は炭素数1～12の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基又はハロゲン化アルキル基、炭素数6～20のアリール基又はハロゲン化アリール基、又は炭素数7～12のアラルキル基を示す。 $R^{108}$ 、 $R^{109}$ は互いに結合して環状構造を形成してもよく、環状構造を形成する場合、 $R^{108}$ 、 $R^{109}$ はそれぞれ炭素数1～6の直鎖状又は分岐状のアルキレン基を示す。)

## 【0043】

$R^{107}$ 、 $R^{108}$ 、 $R^{109}$ のアルキル基、ハロゲン化アルキル基、アリール基、ハロゲン化アリール基、アラルキル基としては、 $R^{105}$ 、 $R^{106}$ で説明したものと同様の基が挙げられる。なお、 $R^{108}$ 、 $R^{109}$ のアルキレン基としてはメチレン基、エチレン基、プロピレン基、ブチレン基、ヘキシレン基等が挙げられる。

## 【0044】

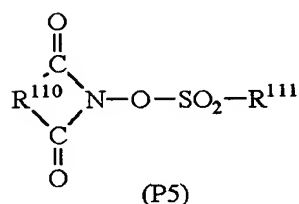
## 【化20】



(式中、 $R^{101a}$ 、 $R^{101b}$ は上記と同様である。)

## 【0045】

## 【化21】



(式中、 $R^{110}$ は炭素数6～10のアリーレン基、炭素数1～6のアルキレン基又は炭素数2～6のアルケニレン基を示し、これらの基の水素原子の一部又は全部は更に炭素数1～4の直鎖状又は分岐状のアルキル基又はアルコキシ基、ニトロ基、アセチル基、又はフェニル基で置換されていてもよい。 $R^{111}$ は炭素数1～8の直鎖状、分岐状又は置換のアルキル基、アルケニル基又はアルコシアルキル基、フェニル基、又はナフチル基を示し、これらの基の水素原子の一部又は全部は更に炭素数1～4のアルキル基又はアルコキシ基；炭素数1～4のアルキ



ル基、アルコキシ基、ニトロ基又はアセチル基で置換されていてもよいフェニル基；炭素数3～5のヘテロ芳香族基；又は塩素原子、フッ素原子で置換されていてもよい。）

#### 【0046】

ここで、 $R^{110}$ のアリーレン基としては、1, 2-フェニレン基、1, 8-ナフチレン基等が、アルキレン基としては、メチレン基、エチレン基、トリメチレン基、テトラメチレン基、フェニルエチレン基、ノルボルナン-2, 3-ジイル基等が、アルケニレン基としては、1, 2-ビニレン基、1-フェニル-1, 2-ビニレン基、5-ノルボルナン-2, 3-ジイル基等が挙げられる。 $R^{111}$ のアルキル基としては、 $R^{101a} \sim R^{101c}$ と同様のものが、アルケニル基としては、ビニル基、1-プロペニル基、アリル基、1-ブテニル基、3-ブテニル基、イソプレニル基、1-ペンテニル基、3-ペンテニル基、4-ペンテニル基、ジメチルアリル基、1-ヘキセニル基、3-ヘキセニル基、5-ヘキセニル基、1-ヘプテニル基、3-ヘプテニル基、6-ヘプテニル基、7-オクテニル基等が、アルコキシアルキル基としては、メトキシメチル基、エトキシメチル基、プロポキシメチル基、ブトキシメチル基、ペンチロキシメチル基、ヘキシロキシメチル基、ヘプチロキシメチル基、メトキシエチル基、エトキシエチル基、プロポキシエチル基、ブトキシエチル基、ペンチロキシエチル基、ヘキシロキシエチル基、メトキシプロピル基、エトキシプロピル基、プロポキシプロピル基、ブトキシプロピル基、メトキシブチル基、エトキシブチル基、プロポキシブチル基、メトキシペンチル基、エトキシペンチル基、メトキシヘキシル基、メトキシヘプチル基等が挙げられる。

#### 【0047】

なお、更に置換されていてもよい炭素数1～4のアルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、イソブチル基、*tert*-ブチル基等が、炭素数1～4のアルコキシ基としては、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、イソプロポキシ基、*n*-ブトキシ基、イソブトキシ基、*tert*-ブトキシ基等が、炭素数1～4のアルキル基、アルコキシ基、ニトロ基又はアセチル基で置換されていてもよいフェニル基としては、フェニル基、

トリル基、*p*-tert-ブトキシフェニル基、*p*-アセチルフェニル基、*p*-ニトロフェニル基等が、炭素数3～5のヘテロ芳香族基としては、ピリジル基、フリル基等が挙げられる。

# 【0048】

具体的には、例えばトリフルオロメタンスルホン酸ジフェニルヨードニウム、トリフルオロメタンスルホン酸(*p*-tert-ブトキシフェニル)フェニルヨードニウム、*p*-トルエンスルホン酸ジフェニルヨードニウム、*p*-トルエンスルホン酸(*p*-tert-ブトキシフェニル)フェニルヨードニウム、トリフルオロメタンスルホン酸トリフェニルスルホニウム、トリフルオロメタンスルホン酸(*p*-tert-ブトキシフェニル)ジフェニルスルホニウム、トリフルオロメタンスルホン酸ビス(*p*-tert-ブトキシフェニル)フェニルスルホニウム、トリフルオロメタンスルホン酸トリス(*p*-tert-ブトキシフェニル)スルホニウム、*p*-トルエンスルホン酸トリフェニルスルホニウム、*p*-トルエンスルホン酸(*p*-tert-ブトキシフェニル)ジフェニルスルホニウム、*p*-トルエンスルホン酸ビス(*p*-tert-ブトキシフェニル)フェニルスルホニウム、*p*-トルエンスルホン酸トリス(*p*-tert-ブトキシフェニル)スルホニウム、ノナフルオロブタンスルホン酸トリフェニルスルホニウム、ブタンスルホン酸トリフェニルスルホニウム、トリフルオロメタンスルホン酸トリメチルスルホニウム、*p*-トルエンスルホン酸トリメチルスルホニウム、トリフルオロメタンスルホン酸シクロヘキシルメチル(2-オキシシクロヘキシル)スルホニウム、*p*-トルエンスルホン酸シクロヘキシルメチル(2-オキシシクロヘキシル)スルホニウム、トリフルオロメタンスルホン酸ジメチルフェニルスルホニウム、*p*-トルエンスルホン酸ジメチルフェニルスルホニウム、トリフルオロメタンスルホン酸ジシクロヘキシルフェニルスルホニウム、*p*-トルエンスルホン酸ジシクロヘキシルフェニルスルホニウム、トリフルオロメタンスルホン酸トリナフチルスルホニウム、トリフルオロメタンスルホン酸シクロヘキシルメチル(2-オキシシクロヘキシル)スルホニウム、トリフルオロメタンスルホン酸(2-ノルボニル)メチル(2-オキシシクロヘキシル)スルホニウム、エチレンビス[メチル(2-オキシシクロペンチル)スルホニウムトリフルオロメタンスル

ホナート]、1, 2'-ナフチルカルボニルメチルテトラヒドロチオフェニウムトリフレート等のオニウム塩。

## 【0049】

ビス(ベンゼンスルホニル)ジアゾメタン、ビス(p-トルエンスルホニル)ジアゾメタン、ビス(キシレンスルホニル)ジアゾメタン、ビス(シクロヘキシルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(シクロペンチルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(n-ブチルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(イソブチルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(sec-ブチルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(n-プロピルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(イソプロピルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(tert-ブチルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(n-アミルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(イソアミルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(sec-アミルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(tert-アミルスルホニル)ジアゾメタン、1-シクロヘキシルスルホニル-1-(tert-ブチルスルホニル)ジアゾメタン、1-シクロヘキシルスルホニル-1-(tert-アミルスルホニル)ジアゾメタン、1-tert-アミルスルホニル-1-(tert-ブチルスルホニル)ジアゾメタン等のジアゾメタン誘導体。

## 【0050】

ビス-O-(p-トルエンスルホニル)- $\alpha$ -ジメチルグリオキシム、ビス-O-(p-トルエンスルホニル)- $\alpha$ -ジフェニルグリオキシム、ビス-O-(p-トルエンスルホニル)- $\alpha$ -ジシクロヘキシルグリオキシム、ビス-O-(p-トルエンスルホニル)-2, 3-ペンタンジオングリオキシム、ビス-O-(p-トルエンスルホニル)-2-メチル-3, 4-ペンタンジオングリオキシム、ビス-O-(n-ブタンスルホニル)- $\alpha$ -ジメチルグリオキシム、ビス-O-(n-ブタンスルホニル)- $\alpha$ -ジフェニルグリオキシム、ビス-O-(n-ブタンスルホニル)- $\alpha$ -ジシクロヘキシルグリオキシム、ビス-O-(n-ブタンスルホニル)-2, 3-ペンタンジオングリオキシム、ビス-O-(n-ブタンスルホニル)-2-メチル-3, 4-ペンタンジオングリオキシム、ビス-O-(メタンスルホニル)- $\alpha$ -ジメチルグリオキシム、ビス-O-(トリフルオロメタンスルホニル)- $\alpha$ -ジメチルグリオキシム、ビス-O-(1, 1,

1-トリフルオロエタンスルホニル)- $\alpha$ -ジメチルグリオキシム、ビス- $\text{O}$ -  
(tert-ブタンスルホニル)- $\alpha$ -ジメチルグリオキシム、ビス- $\text{O}$ -  
(p-フルオロオクタンスルホニル)- $\alpha$ -ジメチルグリオキシム、ビス- $\text{O}$ -  
(シクロヘキサンスルホニル)- $\alpha$ -ジメチルグリオキシム、ビス- $\text{O}$ -  
(ベンゼンスルホニル)- $\alpha$ -ジメチルグリオキシム、ビス- $\text{O}$ -  
(p-フルオロベンゼンスルホニル)- $\alpha$ -ジメチルグリオキシム、ビス- $\text{O}$ -  
(p-tert-ブチルベンゼンスルホニル)- $\alpha$ -ジメチルグリオキシム、ビス- $\text{O}$ -  
(キシレンスルホニル)- $\alpha$ -ジメチルグリオキシム、ビス- $\text{O}$ -  
(カンファースルホニル)- $\alpha$ -ジメチルグリオキシム等のグリオキシム誘導体。

【0051】

ビスナフチルスルホニルメタン、ビストリフルオロメチルスルホニルメタン、  
ビスメチルスルホニルメタン、ビスエチルスルホニルメタン、ビスプロピルスル  
ホニルメタン、ビスイソプロピルスルホニルメタン、ビス-p-ートルエンスルホ  
ニルメタン、ビスベンゼンスルホニルメタン等のビススルホン誘導体。

【0052】

2-シクロヘキシルカルボニル-2-(p-ートルエンスルホニル)プロパン、  
2-イソプロピルカルボニル-2-(p-ートルエンスルホニル)プロパン等の $\beta$ -  
ケトスルホン誘導体。

【0053】

p-ートルエンスルホン酸2,6-ジニトロベンジル、p-ートルエンスルホン酸  
2,4-ジニトロベンジル等のニトロベンジルスルホネート誘導体。

【0054】

1,2,3-トリス(メタンスルホニルオキシ)ベンゼン、1,2,3-トリ  
ス(トリフルオロメタンスルホニルオキシ)ベンゼン、1,2,3-トリス(p-  
ートルエンスルホニルオキシ)ベンゼン等のスルホン酸エステル誘導体。

【0055】

N-ヒドロキシスクシンイミドメタンスルホン酸エステル、N-ヒドロキシス  
クシンイミドトリフルオロメタンスルホン酸エステル、N-ヒドロキシスクシン  
イミドエタンスルホン酸エステル、N-ヒドロキシスクシンイミド1-プロパン

スルホン酸エステル、N-ヒドロキシスクシンイミド2-プロパンスルホン酸エステル、N-ヒドロキシスクシンイミド1-ペンタンスルホン酸エステル、N-ヒドロキシスクシンイミド1-オクタンスルホン酸エステル、N-ヒドロキシスクシンイミドp-トルエンスルホン酸エステル、N-ヒドロキシスクシンイミドp-メトキシベンゼンスルホン酸エステル、N-ヒドロキシスクシンイミド2-クロロエタンスルホン酸エステル、N-ヒドロキシスクシンイミドベンゼンスルホン酸エステル、N-ヒドロキシスクシンイミド-2, 4, 6-トリメチルベンゼンスルホン酸エステル、N-ヒドロキシスクシンイミド1-ナフタレンスルホン酸エステル、N-ヒドロキシスクシンイミド2-ナフタレンスルホン酸エステル、N-ヒドロキシ-2-フェニルスクシンイミドメタンスルホン酸エステル、N-ヒドロキシマレイミドメタンスルホン酸エステル、N-ヒドロキシマレイミドエタンスルホン酸エステル、N-ヒドロキシ-2-フェニルマレイミドメタンスルホン酸エステル、N-ヒドロキシグルタルイミドメタンスルホン酸エステル、N-ヒドロキシグルタルイミドベンゼンスルホン酸エステル、N-ヒドロキシフタルイミドメタンスルホン酸エステル、N-ヒドロキシフタルイミドベンゼンスルホン酸エステル、N-ヒドロキシフタルイミドトリフルオロメタンスルホン酸エステル、N-ヒドロキシフタルイミドp-トルエンスルホン酸エステル、N-ヒドロキシナフタルイミドメタンスルホン酸エステル、N-ヒドロキシナフタルイミドベンゼンスルホン酸エステル、N-ヒドロキシ-5-ノルボルネン-2, 3-ジカルボキシイミドメタンスルホン酸エステル、N-ヒドロキシ-5-ノルボルネン-2, 3-ジカルボキシイミドトリフルオロメタンスルホン酸エステル、N-ヒドロキシ-5-ノルボルネン-2, 3-ジカルボキシイミドp-トルエンスルホン酸エステル等のN-ヒドロキシイミド化合物のスルホン酸エステル誘導体等が挙げられるが、トリフルオロメタンスルホン酸トリフェニルスルホニウム、トリフルオロメタンスルホン酸(p-tert-ブトキシフェニル)ジフェニルスルホニウム、トリフルオロメタンスルホン酸トリス(p-tert-ブトキシフェニル)スルホニウム、p-トルエンスルホン酸トリフェニルスルホニウム、p-トルエンスルホン酸(p-tert-ブトキシフェニル)ジフェニルスルホニウム、p-トルエンスルホン酸トリス(p-tert-ブトキシフェニル)

ル) スルホニウム、トリフルオロメタンスルホン酸トリナフチルスルホニウム、トリフルオロメタンスルホン酸シクロヘキシルメチル (2-オキソシクロヘキシル) スルホニウム、トリフルオロメタンスルホン酸 (2-ノルボニル) メチル (2-オキソシクロヘキシル) スルホニウム、1, 2'-ナフチルカルボニルメチルテトラヒドロチオフェニウムトリフレート等のオニウム塩、ビス (ベンゼンスルホニル) ジアゾメタン、ビス (p-トルエンスルホニル) ジアゾメタン、ビス (シクロヘキシルスルホニル) ジアゾメタン、ビス (n-ブチルスルホニル) ジアゾメタン、ビス (イソブチルスルホニル) ジアゾメタン、ビス (sec-ブチルスルホニル) ジアゾメタン、ビス (n-プロピルスルホニル) ジアゾメタン、ビス (イソプロピルスルホニル) ジアゾメタン、ビス (tert-ブチルスルホニル) ジアゾメタン等のジアゾメタン誘導体、ビス-O- (p-トルエンスルホニル) - $\alpha$ -ジメチルグリオキシム、ビス-O- (n-ブタンスルホニル) - $\alpha$ -ジメチルグリオキシム等のグリオキシム誘導体、ビスナフチルスルホニルメタン等のビススルホン誘導体、N-ヒドロキシスクシンイミドメタンスルホン酸エステル、N-ヒドロキシスクシンイミドトリフルオロメタンスルホン酸エステル、N-ヒドロキシスクシンイミド1-プロパンスルホン酸エステル、N-ヒドロキシスクシンイミド2-プロパンスルホン酸エステル、N-ヒドロキシスクシンイミド1-ペンタンスルホン酸エステル、N-ヒドロキシスクシンイミドp-トルエンスルホン酸エステル、N-ヒドロキシナフタルイミドメタンスルホン酸エステル、N-ヒドロキシナフタルイミドベンゼンスルホン酸エステル等のN-ヒドロキシイミド化合物のスルホン酸エステル誘導体が好ましく用いられる。

# 【 0 0 5 6 】

オキシムスルホン酸エステルとしては、米国特許第 6 0 0 4 7 2 4 号明細書記載のオキシムスルホネート、特に (5- (4-トルエンスルホニル) オキシイミノ-5H-チオフェン-2-イリデン) フェニルアセトニトリル、(5- (10-カンファースルホニル) オキシイミノ-5H-チオフェン-2-イリデン) フェニルアセトニトリル、(5-n-オクタンスルホニルオキシイミノ-5H-チオフェン-2-イリデン) フェニルアセトニトリル、(5- (4-トルエンスルホニル) オキシイミノ-5H-チオフェン-2-イリデン) (2-メチルフェニ

ル) アセトニトリル、(5-(10-カンファースルホニル) オキシイミノ-5 H-チオフェン-2-イリデン) (2-メチルフェニル) アセトニトリル、(5-n-オクタンスルホニルオキシイミノ-5 H-チオフェン-2-イリデン) (2-メチルフェニル) アセトニトリル等が挙げられる。

## 【0057】

米国特許第6261738号明細書、特開2000-314956号公報記載のオキシムスルホネート、特に、2, 2, 2-トリフルオロ-1-フェニル-エタノンオキシム-O-メチルスルホナート; 2, 2, 2-トリフルオロ-1-フェニル-エタノンオキシム-O-(10-カンホリルスルホナート); 2, 2, 2-トリフルオロ-1-フェニル-エタノンオキシム-O-(4-メトキシフェニルスルホナート); 2, 2, 2-トリフルオロ-1-フェニル-エタノンオキシム-O-(1-ナフチルスルホナート); 2, 2, 2-トリフルオロ-1-フェニル-エタノンオキシム-O-(2-ナフチルスルホナート); 2, 2, 2-トリフルオロ-1-フェニル-エタノンオキシム-O-(2, 4, 6-トリメチルフェニルスルホナート); 2, 2, 2-トリフルオロ-1-(4-メチルフェニル)-エタノンオキシム-O-(10-カンホリルスルホナート); 2, 2, 2-トリフルオロ-1-(4-メチルフェニル)-エタノンオキシム-O-(メチルスルホナート); 2, 2, 2-トリフルオロ-1-(2-メチルフェニル)-エタノンオキシム-O-(10-カンホリルスルホナート); 2, 2, 2-トリフルオロ-1-(2, 4-ジメチルフェニル)-エタノンオキシム-O-(10-カンホリルスルホナート); 2, 2, 2-トリフルオロ-1-(2, 4-ジメチルフェニル)-エタノンオキシム-O-(1-ナフチルスルホナート); 2, 2, 2-トリフルオロ-1-(2, 4-ジメチルフェニル)-エタノンオキシム-O-(2-ナフチルスルホナート); 2, 2, 2-トリフルオロ-1-(2, 4, 6-トリメチルフェニル)-エタノンオキシム-O-(10-カンホリルスルホナート); 2, 2, 2-トリフルオロ-1-(2, 4, 6-トリメチルフェニル)-エタノンオキシム-O-(1-ナフチルスルホナート); 2, 2, 2-トリフルオロ-1-(2, 4, 6-トリメチルフェニル)-エタノンオキシム-O-(2-ナフチルスルホナート); 2, 2, 2-トリフルオロ-1-(4-

メトキシフェニル) -エタノンオキシム-O-メチルスルホナート; 2, 2, 2-トリフルオロ-1-(4-メチルチオフェニル) -エタノンオキシム-O-メチルスルホナート; 2, 2, 2-トリフルオロ-1-(3, 4-ジメトキシフェニル) -エタノンオキシム-O-メチルスルホナート; 2, 2, 3, 3, 4, 4, 4-ヘプタフルオロ-1-フェニル-ブタノンオキシム-O-(10-カンホリルスルホナート); 2, 2, 2-トリフルオロ-1-(フェニル) -エタノンオキシム-O-メチルスルホナート; 2, 2, 2-トリフルオロ-1-(フェニル) -エタノンオキシム-O-10-カンホリルスルホナート; 2, 2, 2-トリフルオロ-1-(フェニル) -エタノンオキシム-O-(4-メトキシフェニル) スルホナート; 2, 2, 2-トリフルオロ-1-(フェニル) -エタノンオキシム-O-(1-ナフチル) スルホナート; 2, 2, 2-トリフルオロ-1-(フェニル) -エタノンオキシム-O-(2-ナフチル) スルホナート; 2, 2, 2-トリフルオロ-1-(フェニル) -エタノンオキシム-O-(2, 4, 6-トリメチルフェニル) スルホナート; 2, 2, 2-トリフルオロ-1-(4-メチルフェニル) -エタノンオキシム-O-(10-カンホリル) スルホナート; 2, 2, 2-トリフルオロ-1-(4-メチルフェニル) -エタノンオキシム-O-メチルスルホナート; 2, 2, 2-トリフルオロ-1-(2-メチルフェニル) -エタノンオキシム-O-(10-カンホリル) スルホナート; 2, 2, 2-トリフルオロ-1-(2, 4-ジメチルフェニル) -エタノンオキシム-O-(1-ナフチル) スルホナート; 2, 2, 2-トリフルオロ-1-(2, 4-ジメチルフェニル) -エタノンオキシム-O-(2-ナフチル) スルホナート; 2, 2, 2-トリフルオロ-1-(2, 4, 6-トリメチルフェニル) -エタノンオキシム-O-(10-カンホリル) スルホナート; 2, 2, 2-トリフルオロ-1-(2, 4, 6-トリメチルフェニル) -エタノンオキシム-O-(1-ナフチル) スルホナート; 2, 2, 2-トリフルオロ-1-(2, 4, 6-トリメチルフェニル) -エタノンオキシム-O-(2-ナフチル) スルホナート; 2, 2, 2-トリフルオロ-1-(4-メトキシフェニル) -エタノンオキシム-O-メチルスルホナート; 2, 2, 2-トリフルオロ-1-(4-チオメチルフェニル) -エタノンオキシム-O-メチルスルホナート; 2, 2, 2-トリフル



オロ-1-(3,4-ジメトキシフェニル)-エタノンオキシム-O-メチルス  
 ルホナート; 2, 2, 2-トリフルオロ-1-(4-メトキシフェニル)-エタ  
 ノンオキシム-O-(4-メチルフェニル)スルホナート; 2, 2, 2-トリフ  
 ルオロ-1-(4-メトキシフェニル)-エタノンオキシム-O-(4-メトキ  
 シフェニル)スルホナート; 2, 2, 2-トリフルオロ-1-(4-メトキシフ  
 ェニル)-エタノンオキシム-O-(4-ドデシルフェニル)スルホナート; 2  
 , 2, 2-トリフルオロ-1-(4-メトキシフェニル)-エタノンオキシム-  
 O-オクチルスルホナート; 2, 2, 2-トリフルオロ-1-(4-チオメチル  
 フェニル)-エタノンオキシム-O-(4-メトキシフェニル)スルホナート;  
 2, 2, 2-トリフルオロ-1-(4-チオメチルフェニル)-エタノンオキシ  
 ム-O-(4-ドデシルフェニル)スルホナート; 2, 2, 2-トリフルオロ-  
 1-(4-チオメチルフェニル)-エタノンオキシム-O-オクチルスルホナ-  
 ート; 2, 2, 2-トリフルオロ-1-(4-チオメチルフェニル)-エタノンオ  
 キシム-O-(2-ナフチル)スルホナート; 2, 2, 2-トリフルオロ-1-  
 (2-メチルフェニル)-エタノンオキシム-O-メチルスルホナート; 2, 2  
 , 2-トリフルオロ-1-(4-メチルフェニル)-エタノンオキシム-O-フ  
 ェニルスルホナート; 2, 2, 2-トリフルオロ-1-(4-クロロフェニル)  
 -エタノンオキシム-O-フェニルスルホナート; 2, 2, 3, 3, 4, 4, 4  
 -ヘプタフルオロ-1-(フェニル)-ブタノンオキシム-O-(10-カンホ  
 リル)スルホナート; 2, 2, 2-トリフルオロ-1-ナフチル-エタノンオキ  
 シム-O-メチルスルホナート; 2, 2, 2-トリフルオロ-2-ナフチル-エ  
 タノンオキシム-O-メチルスルホナート; 2, 2, 2-トリフルオロ-1-[  
 4-ベンジルフェニル]-エタノンオキシム-O-メチルスルホナート; 2, 2  
 , 2-トリフルオロ-1-[4-(フェニル-1,4-ジオキサ-ブト-1-イ  
 ル)フェニル]-エタノンオキシム-O-メチルスルホナート; 2, 2, 2-ト  
 リフルオロ-1-ナフチル-エタノンオキシム-O-プロピルスルホナート; 2  
 , 2, 2-トリフルオロ-2-ナフチル-エタノンオキシム-O-プロピルスル  
 ホナート; 2, 2, 2-トリフルオロ-1-[4-ベンジルフェニル]-エタノ  
 ンオキシム-O-プロピルスルホナート; 2, 2, 2-トリフルオロ-1-[4

ーメチルスルホニルフェニル]ーエタノンオキシムーOープロピルスルホナート  
 ; 1, 3ービス [1ー(4ーフェノキシフェニル)ー2, 2, 2ートリフルオロ  
 エタノンオキシムーOースルホニル] フェニル; 2, 2, 2ートリフルオロー1  
 ー [4ーメチルスルホニルオキシフェニル]ーエタノンオキシムーOープロピル  
 スルホナート; 2, 2, 2ートリフルオロー1ー [4ーメチルカルボニルオキシ  
 フェニル]ーエタノンオキシムーOープロピルスルホナート; 2, 2, 2ートリ  
 フルオロー1ー [6H, 7Hー5, 8ージオキサフトー2ーイル]ーエタノン  
 オキシムーOープロピルスルホナート; 2, 2, 2ートリフルオロー1ー [4ー  
 メトキシカルボニルメトキシフェニル]ーエタノンオキシムーOープロピルスル  
 ホナート; 2, 2, 2ートリフルオロー1ー [4ー(メトキシカルボニル)ー(4  
 ーアミノー1ーオキサーペンター1ーイル)ーフェニル]ーエタノンオキシム  
 ーOープロピルスルホナート; 2, 2, 2ートリフルオロー1ー [3, 5ージメ  
 チルー4ーエトキシフェニル]ーエタノンオキシムーOープロピルスルホナート  
 ; 2, 2, 2ートリフルオロー1ー [4ーベンジルオキシフェニル]ーエタノン  
 オキシムーOープロピルスルホナート; 2, 2, 2ートリフルオロー1ー [2ー  
 チオフェニル]ーエタノンオキシムーOープロピルスルホナート; 及び2, 2,  
 2ートリフルオロー1ー [1ージオキサーチオフェンー2ーイル)]ーエタノン  
 オキシムーOープロピルスルホナートである。

## 【0058】

更に、特開平9-95479号公報、特開平9-230588号公報あるいは  
 文中の従来技術として記載のオキシムスルホネート $\alpha$ ー(pートルエンスルホニ  
 ルオキシイミノ)ーフェニルアセトニトリル、 $\alpha$ ー(pークロロベンゼンスルホ  
 ニルオキシイミノ)ーフェニルアセトニトリル、 $\alpha$ ー(4ーニトロベンゼンスル  
 ホニルオキシイミノ)ーフェニルアセトニトリル、 $\alpha$ ー(4ーニトロー2ートリ  
 フルオロメチルベンゼンスルホニルオキシイミノ)ーフェニルアセトニトリル、  
 $\alpha$ ー(ベンゼンスルホニルオキシイミノ)ー4ークロロフェニルアセトニトリル  
 、 $\alpha$ ー(ベンゼンスルホニルオキシイミノ)ー2, 4ージクロロフェニルアセト  
 ニトリル、 $\alpha$ ー(ベンゼンスルホニルオキシイミノ)ー2, 6ージクロロフェニ  
 ルアセトニトリル、 $\alpha$ ー(ベンゼンスルホニルオキシイミノ)ー4ーメトキシフ

エニルアセトニトリル、 $\alpha$  - (2-クロロベンゼンスルホニルオキシイミノ) -  
 4-メトキシフェニルアセトニトリル、 $\alpha$  - (ベンゼンスルホニルオキシイミノ)  
 ) - 2-チエニルアセトニトリル、 $\alpha$  - (4-ドデシルベンゼンスルホニルオキ  
 シイミノ) - フェニルアセトニトリル、 $\alpha$  - [ (4-トルエンスルホニルオキシ  
 イミノ) - 4-メトキシフェニル ] アセトニトリル、 $\alpha$  - [ (ドデシルベンゼン  
 スルホニルオキシイミノ) - 4-メトキシフェニル ] アセトニトリル、 $\alpha$  - (ト  
 シルオキシイミノ) - 3-チエニルアセトニトリル、 $\alpha$  - (メチルスルホニルオ  
 キシイミノ) - 1-シクロペンテニルアセトニトリル、 $\alpha$  - (エチルスルホニル  
 オキシイミノ) - 1-シクロペンテニルアセトニトリル、 $\alpha$  - (イソプロピルス  
 ルホニルオキシイミノ) - 1-シクロペンテニルアセトニトリル、 $\alpha$  - (n-ブ  
 チルスルホニルオキシイミノ) - 1-シクロペンテニルアセトニトリル、 $\alpha$  - (エ  
 チルスルホニルオキシイミノ) - 1-シクロヘキセニルアセトニトリル、 $\alpha$  -  
 (イソプロピルスルホニルオキシイミノ) - 1-シクロヘキセニルアセトニトリ  
 ル、 $\alpha$  - (n-ブチルスルホニルオキシイミノ) - 1-シクロヘキセニルアセト  
 ニトリル等が挙げられる。

## 【0059】

また、ビスオキシムスルホネートとして特開平9-208554号公報記載の  
 化合物、特にビス ( $\alpha$  - (4-トルエンスルホニルオキシ) イミノ) - p-フェ  
 ニレンジアセトニトリル、ビス ( $\alpha$  - (ベンゼンスルホニルオキシ) イミノ) -  
 p-フェニレンジアセトニトリル、ビス ( $\alpha$  - (メタンスルホニルオキシ) イミ  
 ノ) - p-フェニレンジアセトニトリル、ビス ( $\alpha$  - (ブタンスルホニルオキシ)  
 イミノ) - p-フェニレンジアセトニトリル、ビス ( $\alpha$  - (10-カンファース  
 ルホニルオキシ) イミノ) - p-フェニレンジアセトニトリル、ビス ( $\alpha$  - (4  
 -トルエンスルホニルオキシ) イミノ) - p-フェニレンジアセトニトリル、ビ  
 ス ( $\alpha$  - (トリフルオロメタンスルホニルオキシ) イミノ) - p-フェニレンジ  
 アセトニトリル、ビス ( $\alpha$  - (4-メトキシベンゼンスルホニルオキシ) イミノ)  
 ) - p-フェニレンジアセトニトリル、ビス ( $\alpha$  - (4-トルエンスルホニルオ  
 キシ) イミノ) - m-フェニレンジアセトニトリル、ビス ( $\alpha$  - (ベンゼンスル  
 ホニルオキシ) イミノ) - m-フェニレンジアセトニトリル、ビス ( $\alpha$  - (メタ

ンスルホニルオキシ) イミノ) -m-フェニレンジアセトニトリルビス ( $\alpha$ - (ブタンスルホニルオキシ) イミノ) -m-フェニレンジアセトニトリル、ビス ( $\alpha$ - (10-カンファースルホニルオキシ) イミノ) -m-フェニレンジアセトニトリル、ビス ( $\alpha$ - (4-トルエンスルホニルオキシ) イミノ) -m-フェニレンジアセトニトリル、ビス ( $\alpha$ - (トリフルオロメタンスルホニルオキシ) イミノ) -m-フェニレンジアセトニトリル、ビス ( $\alpha$ - (4-メトキシベンゼンスルホニルオキシ) イミノ) -m-フェニレンジアセトニトリル等が挙げられる。

#### 【0060】

なお、上記酸発生剤は1種を単独で又は2種以上を組み合わせる用いることができる。オニウム塩は矩形性向上効果に優れ、ジアゾメタン誘導体及びグリオキシム誘導体は定在波低減効果に優れるため、両者を組み合わせることによりプロファイルの微調整を行うことが可能である。

#### 【0061】

酸発生剤の添加量は、ベース樹脂100部（重量部、以下同様）に対して好ましくは0.1～50部、より好ましくは0.5～40部である。0.1部より少ないと露光時の酸発生量が少なく、感度及び解像力が劣る場合があり、50部を超えるとレジストの透過率が低下し、解像力が劣る場合がある。

#### 【0062】

本発明で使用される（C）成分の有機溶剤としては、ベース樹脂、酸発生剤、その他の添加剤等が溶解可能な有機溶剤であればいずれでもよい。このような有機溶剤としては、例えば、シクロヘキサノン、メチルイソペンチルケトン等のケトン類、3-メトキシブタノール、3-メチル-3-メトキシブタノール、1-メトキシ-2-プロパノール、1-エトキシ-2-プロパノール等のアルコール類、プロピレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル等のエーテル類、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート、乳酸エチル

、ピルビン酸エチル、酢酸ブチル、3-メトキシプロピオン酸メチル、3-エトキシプロピオン酸エチル、酢酸tert-ブチル、プロピオン酸tert-ブチル、プロピレングリコールモノtert-ブチルエーテルアセテート等のエステル類、γ-ブチロラクトン等のラクトン類が挙げられ、これらの1種を単独で又は2種以上を混合して使用することができるが、これらに限定されるものではない。本発明では、これらの有機溶剤の中でもレジスト成分中の酸発生剤の溶解性が最も優れているジエチレングリコールジメチルエーテルや1-エトキシ-2-プロパノール、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、シクロヘキサノン及びその混合溶剤が好ましく使用される。

## 【0063】

有機溶剤の使用量は、ベース樹脂100部に対して200～1,000部、特に400～800部が好適である。

## 【0064】

本発明で使用される(D)成分の塩基性化合物としては、酸発生剤より発生する酸がレジスト膜中に拡散する際の拡散速度を抑制することができる化合物が適している。塩基性化合物の配合により、レジスト膜中での酸の拡散速度が抑制されて解像度が向上し、露光後の感度変化を抑制したり、基板や環境依存性を少なくし、露光余裕度やパターンプロファイル等を向上することができる。

## 【0065】

このような塩基性化合物としては、第一級、第二級、第三級の脂肪族アミン類、混成アミン類、芳香族アミン類、複素環アミン類、カルボキシ基を有する含窒素化合物、スルホニル基を有する含窒素化合物、水酸基を有する含窒素化合物、ヒドロキシフェニル基を有する含窒素化合物、アルコール性含窒素化合物、アミド誘導体、イミド誘導体等が挙げられる。

## 【0066】

具体的には、第一級の脂肪族アミン類として、アンモニア、メチルアミン、エチルアミン、n-プロピルアミン、イソプロピルアミン、n-ブチルアミン、イソブチルアミン、sec-ブチルアミン、tert-ブチルアミン、ペンチルアミン、tert-アミルアミン、シクロペンチルアミン、ヘキシルアミン、シク

ロヘキシルアミン、ヘプチルアミン、オクチルアミン、ノニルアミン、デシルアミン、ドデシルアミン、セチルアミン、メチレンジアミン、エチレンジアミン、テトラエチレンペンタミン等が例示され、第二級の脂肪族アミン類として、ジメチルアミン、ジエチルアミン、ジ-n-プロピルアミン、ジイソプロピルアミン、ジ-n-ブチルアミン、ジイソブチルアミン、ジ-sec-ブチルアミン、ジペンチルアミン、ジシクロペンチルアミン、ジヘキシルアミン、ジシクロヘキシルアミン、ジヘプチルアミン、ジオクチルアミン、ジノニルアミン、ジデシルアミン、ジドデシルアミン、ジセチルアミン、N, N-ジメチルメチレンジアミン、N, N-ジメチルエチレンジアミン、N, N-ジメチルテトラエチレンペンタミン等が例示され、第三級の脂肪族アミン類として、トリメチルアミン、トリエチルアミン、トリ-n-プロピルアミン、トリイソプロピルアミン、トリ-n-ブチルアミン、トリイソブチルアミン、トリ-sec-ブチルアミン、トリペンチルアミン、トリシクロペンチルアミン、トリヘキシルアミン、トリシクロヘキシルアミン、トリヘプチルアミン、トリオクチルアミン、トリノニルアミン、トリデシルアミン、トリドデシルアミン、トリセチルアミン、N, N, N', N'-テトラメチルメチレンジアミン、N, N, N', N'-テトラメチルエチレンジアミン、N, N, N', N'-テトラメチルテトラエチレンペンタミン等が例示される。

#### 【0067】

また、混成アミン類としては、例えばジメチルエチルアミン、メチルエチルプロピルアミン、ベンジルアミン、フェネチルアミン、ベンジルジメチルアミン等が例示される。芳香族アミン類及び複素環アミン類の具体例としては、アニリン誘導体（例えばアニリン、N-メチルアニリン、N-エチルアニリン、N-プロピルアニリン、N, N-ジメチルアニリン、2-メチルアニリン、3-メチルアニリン、4-メチルアニリン、エチルアニリン、プロピルアニリン、トリメチルアニリン、2-ニトロアニリン、3-ニトロアニリン、4-ニトロアニリン、2, 4-ジニトロアニリン、2, 6-ジニトロアニリン、3, 5-ジニトロアニリン、N, N-ジメチルトルイジン等）、ジフェニル（p-トリル）アミン、メチルジフェニルアミン、トリフェニルアミン、フェニレンジアミン、ナフチルアミ

ン、ジアミノナフタレン、ピロール誘導体（例えばピロール、2H-ピロール、1-メチルピロール、2,4-ジメチルピロール、2,5-ジメチルピロール、N-メチルピロール等）、オキサゾール誘導体（例えばオキサゾール、イソオキサゾール等）、チアゾール誘導体（例えばチアゾール、イソチアゾール等）、イミダゾール誘導体（例えばイミダゾール、4-メチルイミダゾール、4-メチル-2-フェニルイミダゾール等）、ピラゾール誘導体、フラザン誘導体、ピロリン誘導体（例えばピロリン、2-メチル-1-ピロリン等）、ピロリジン誘導体（例えばピロリジン、N-メチルピロリジン、ピロリジノン、N-メチルピロリドン等）、イミダゾリン誘導体、イミダゾリジン誘導体、ピリジン誘導体（例えばピリジン、メチルピリジン、エチルピリジン、プロピルピリジン、ブチルピリジン、4-(1-ブチルペンチル)ピリジン、ジメチルピリジン、トリメチルピリジン、トリエチルピリジン、フェニルピリジン、3-メチル-2-フェニルピリジン、4-tert-ブチルピリジン、ジフェニルピリジン、ベンジルピリジン、メトキシピリジン、ブトキシピリジン、ジメトキシピリジン、1-メチル-2-ピリジン、4-ピロリジノピリジン、1-メチル-4-フェニルピリジン、2-(1-エチルプロピル)ピリジン、アミノピリジン、ジメチルアミノピリジン等）、ピリダジン誘導体、ピリミジン誘導体、ピラジン誘導体、ピラゾリン誘導体、ピラゾリジン誘導体、ピペリジン誘導体、ピペラジン誘導体、モルホリン誘導体、インドール誘導体、イソインドール誘導体、1H-インダゾール誘導体、インドリン誘導体、キノリン誘導体（例えばキノリン、3-キノリンカルボニトリル等）、イソキノリン誘導体、シンノリン誘導体、キナゾリン誘導体、キノキサリン誘導体、フタラジン誘導体、プリン誘導体、プテリジン誘導体、カルバゾール誘導体、フェナントリジン誘導体、アクリジン誘導体、フェナジン誘導体、1,10-フェナントロリン誘導体、アデニン誘導体、アデノシン誘導体、グアニン誘導体、グアノシン誘導体、ウラシル誘導体、ウリジン誘導体等が例示される。

#### 【0068】

更に、カルボキシ基を有する含窒素化合物としては、例えばアミノ安息香酸、インドールカルボン酸、アミノ酸誘導体（例えばニコチン酸、アラニン、アルギ

ニン、アスパラギン酸、グルタミン酸、グリシン、ヒスチジン、イソロイシン、グリシルロイシン、ロイシン、メチオニン、フェニルアラニン、スレオニン、リジン、3-アミノピラジン-2-カルボン酸、メトキシアラニン) 等が例示され、スルホン基を有する含窒素化合物として3-ピリジンスルホン酸、p-トルエンスルホン酸ピリジニウム等が例示され、水酸基を有する含窒素化合物、ヒドロキシフェニル基を有する含窒素化合物、アルコール性含窒素化合物としては、2-ヒドロキシピリジン、アミノクレゾール、2,4-キノリンジオール、3-インドールメタノールヒドレート、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、N-エチルジエタノールアミン、N,N-ジエチルエタノールアミン、トリイソプロパノールアミン、2,2'-イミノジエタノール、2-アミノエタノール、3-アミノ-1-プロパノール、4-アミノ-1-ブタノール、4-(2-ヒドロキシエチル)モルホリン、2-(2-ヒドロキシエチル)ピリジン、1-(2-ヒドロキシエチル)ピペラジン、1-[2-(2-ヒドロキシエトキシ)エチル]ピペラジン、ピペリジンエタノール、1-(2-ヒドロキシエチル)ピロリジン、1-(2-ヒドロキシエチル)-2-ピロリジノン、3-ピペリジノ-1,2-プロパンジオール、3-ピロリジノ-1,2-プロパンジオール、8-ヒドロキシユロリジン、3-クイヌクリジノール、3-トロパノール、1-メチル-2-ピロリジンエタノール、1-アジリジンエタノール、N-(2-ヒドロキシエチル)フタルイミド、N-(2-ヒドロキシエチル)イソニコチンアミド等が例示される。アミド誘導体としては、ホルムアミド、N-メチルホルムアミド、N,N-ジメチルホルムアミド、アセトアミド、N-メチルアセトアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、プロピオンアミド、ベンズアミド等が例示される。イミド誘導体としては、フタルイミド、サクシンイミド、マレイミド等が例示される。

## 【0069】

更に下記一般式(B)-1で示される塩基性化合物から選ばれる1種又は2種以上を添加することもできる。



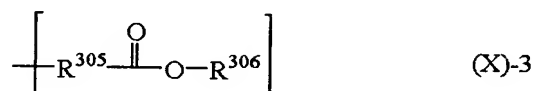
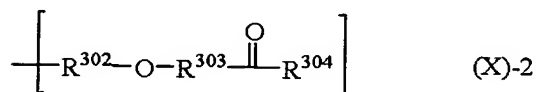
式中、 $n=1, 2$ 又は3である。側鎖Xは同一でも異なってもよく、下記



一般式 (X) - 1 ~ (X) - 3 で表すことができる。側鎖 Y は同一又は異種の、水素原子もしくは直鎖状、分岐状又は環状の炭素数 1 ~ 20 のアルキル基を示し、エーテル基もしくはヒドロキシ基を含んでもよい。また、X 同士が結合して環を形成してもよい。

【0070】

【化 22】



【0071】

ここで、 $\text{R}^{300}$ 、 $\text{R}^{302}$ 、 $\text{R}^{305}$  は炭素数 1 ~ 4 の直鎖状又は分岐状のアルキレン基であり、 $\text{R}^{301}$ 、 $\text{R}^{304}$  は水素原子、炭素数 1 ~ 20 の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基であり、ヒドロキシ基、エーテル基、エステル基、ラクトン環を 1 あるいは複数含んでもよい。 $\text{R}^{303}$  は単結合、炭素数 1 ~ 4 の直鎖状又は分岐状のアルキレン基であり、 $\text{R}^{306}$  は炭素数 1 ~ 20 の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基であり、ヒドロキシ基、エーテル基、エステル基、ラクトン環を 1 あるいは複数含んでもよい。

【0072】

上記一般式 (B) - 1 で表される化合物は具体的には下記に例示される。

トリス (2-メトキシメトキシエチル) アミン、トリス {2- (2-メトキシエトキシ) エチル} アミン、トリス {2- (2-メトキシエトキシメトキシ) エチル} アミン、トリス {2- (1-メトキシエトキシ) エチル} アミン、トリス {2- (1-エトキシエトキシ) エチル} アミン、トリス {2- (1-エトキシプロポキシ) エチル} アミン、トリス [2- {2- (2-ヒドロキシエトキシ) エトキシ} エチル] アミン、4, 7, 13, 16, 21, 24-ヘキサオキサ-1, 10-ジアザビシクロ [8. 8. 8] ヘキサコサン、4, 7, 13, 18-

テトラオキサー 1, 10-ジアザビシクロ [8. 5. 5] エイコサン、1, 4, 10, 13-テトラオキサー 7, 16-ジアザビシクロオクタデカン、1-アザ-12-クラウン-4、1-アザ-15-クラウン-5、1-アザ-18-クラウン-6、トリス (2-フォルミルオキシエチル) アミン、トリス (2-ホルミルオキシエチル) アミン、トリス (2-アセトキシエチル) アミン、トリス (2-プロピオニルオキシエチル) アミン、トリス (2-ブチリルオキシエチル) アミン、トリス (2-イソブチリルオキシエチル) アミン、トリス (2-バレリルオキシエチル) アミン、トリス (2-ピバロイルオキシエチル) アミン、N, N-ビス (2-アセトキシエチル) 2- (アセトキシアセトキシ) エチルアミン、トリス (2-メトキシカルボニルオキシエチル) アミン、トリス (2-tert-ブトキシカルボニルオキシエチル) アミン、トリス [2- (2-オキソプロポキシ) エチル] アミン、トリス [2- (メトキシカルボニルメチル) オキシエチル] アミン、トリス [2- (tert-ブトキシカルボニルメチルオキシ) エチル] アミン、トリス [2- (シクロヘキシルオキシカルボニルメチルオキシ) エチル] アミン、トリス (2-メトキシカルボニルエチル) アミン、トリス (2-エトキシカルボニルエチル) アミン、N, N-ビス (2-ヒドロキシエチル) 2- (メトキシカルボニル) エチルアミン、N, N-ビス (2-アセトキシエチル) 2- (メトキシカルボニル) エチルアミン、N, N-ビス (2-ヒドロキシエチル) 2- (エトキシカルボニル) エチルアミン、N, N-ビス (2-アセトキシエチル) 2- (エトキシカルボニル) エチルアミン、N, N-ビス (2-ヒドロキシエチル) 2- (2-メトキシエトキシカルボニル) エチルアミン、N, N-ビス (2-アセトキシエチル) 2- (2-メトキシエトキシカルボニル) エチルアミン、N, N-ビス (2-ヒドロキシエチル) 2- (2-ヒドロキシエトキシカルボニル) エチルアミン、N, N-ビス (2-アセトキシエチル) 2- (2-アセトキシエトキシカルボニル) エチルアミン、N, N-ビス (2-ヒドロキシエチル) 2- [ (メトキシカルボニル) メトキシカルボニル] エチルアミン、N, N-ビス (2-アセトキシエチル) 2- [ (メトキシカルボニル) メトキシカルボニル] エチルアミン、N, N-ビス (2-ヒドロキシエチル) 2- (2-オキソプロポキシカルボニル) エチルアミン、N, N-ビス (2-アセトキシエ

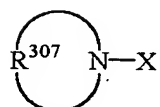
チル) 2-(2-オキソプロポキシカルボニル) エチルアミン、N, N-ビス(2-ヒドロキシエチル) 2-(テトラヒドロフルフリルオキシカルボニル) エチルアミン、N, N-ビス(2-アセトキシエチル) 2-(テトラヒドロフルフリルオキシカルボニル) エチルアミン、N, N-ビス(2-ヒドロキシエチル) 2-[ (2-オキソテトラヒドロフラン-3-イル) オキシカルボニル] エチルアミン、N, N-ビス(2-アセトキシエチル) 2-[ (2-オキソテトラヒドロフラン-3-イル) オキシカルボニル] エチルアミン、N, N-ビス(2-ヒドロキシエチル) 2-(4-ヒドロキシブトキシカルボニル) エチルアミン、N, N-ビス(2-ホルミルオキシエチル) 2-(4-ホルミルオキシブトキシカルボニル) エチルアミン、N, N-ビス(2-ホルミルオキシエチル) 2-(2-ホルミルオキシエトキシカルボニル) エチルアミン、N, N-ビス(2-メトキシエチル) 2-(メトキシカルボニル) エチルアミン、N-(2-ヒドロキシエチル) ビス[2-(メトキシカルボニル) エチル] アミン、N-(2-アセトキシエチル) ビス[2-(メトキシカルボニル) エチル] アミン、N-(2-ヒドロキシエチル) ビス[2-(エトキシカルボニル) エチル] アミン、N-(2-アセトキシエチル) ビス[2-(エトキシカルボニル) エチル] アミン、N-(3-ヒドロキシ-1-プロピル) ビス[2-(メトキシカルボニル) エチル] アミン、N-(3-アセトキシ-1-プロピル) ビス[2-(メトキシカルボニル) エチル] アミン、N-(2-メトキシエチル) ビス[2-(メトキシカルボニル) エチル] アミン、N-ブチルビス[2-(メトキシカルボニル) エチル] アミン、N-ブチルビス[2-(2-メトキシエトキシカルボニル) エチル] アミン、N-メチルビス(2-アセトキシエチル) アミン、N-エチルビス(2-アセトキシエチル) アミン、N-メチルビス(2-ピバロイルオキシエチル) アミン、N-エチルビス[2-(メトキシカルボニルオキシ) エチル] アミン、N-エチルビス[2-(tert-ブトキシカルボニルオキシ) エチル] アミン、トリス(メトキシカルボニルメチル) アミン、トリス(エトキシカルボニルメチル) アミン、N-ブチルビス(メトキシカルボニルメチル) アミン、N-ヘキシルビス(メトキシカルボニルメチル) アミン、 $\beta$ -(ジエチルアミノ)- $\delta$ -バレロラクトンを例示できるが、これらに制限されない。

## 【 0 0 7 3 】

更に下記一般式 (B) - 2 に示される環状構造を持つ塩基性化合物の 1 種あるいは 2 種以上を添加することもできる。

## 【 0 0 7 4 】

## 【 化 2 3 】



(B)-2

(式中、X は前述の通り、 $R^{307}$  は炭素数 2 ～ 20 の直鎖状又は分岐状のアルキレン基であり、カルボニル基、エーテル基、エステル基、スルフィドを 1 個あるいは複数個含んでもよい。)

## 【 0 0 7 5 】

(B) - 2 は具体的には、1 - [2 - (メトキシメトキシ) エチル] ピロリジン、1 - [2 - (メトキシメトキシ) エチル] ピペリジン、4 - [2 - (メトキシメトキシ) エチル] モルホリン、1 - [2 - [(2 - メトキシエトキシ) メトキシ] エチル] ピロリジン、1 - [2 - [(2 - メトキシエトキシ) メトキシ] エチル] ピペリジン、4 - [2 - [(2 - メトキシエトキシ) メトキシ] エチル] モルホリン、酢酸 2 - (1 - ピロリジニル) エチル、酢酸 2 - ピペリジノエチル、酢酸 2 - モルホリノエチル、ギ酸 2 - (1 - ピロリジニル) エチル、プロピオン酸 2 - ピペリジノエチル、アセトキシ酢酸 2 - モルホリノエチル、メトキシ酢酸 2 - (1 - ピロリジニル) エチル、4 - [2 - (メトキシカルボニルオキシ) エチル] モルホリン、1 - [2 - (t - ブトキシカルボニルオキシ) エチル] ピペリジン、4 - [2 - (2 - メトキシエトキシカルボニルオキシ) エチル] モルホリン、3 - (1 - ピロリジニル) プロピオン酸メチル、3 - ピペリジノプロピオン酸メチル、3 - モルホリノプロピオン酸メチル、3 - (チオモルホリノ) プロピオン酸メチル、2 - メチル - 3 - (1 - ピロリジニル) プロピオン酸メチル、3 - モルホリノプロピオン酸エチル、3 - ピペリジノプロピオン酸メトキシカルボニルメチル、3 - (1 - ピロリジニル) プロピオン酸 2 - ヒドロキシエチル、3 - モルホリノプロピオン酸 2 - アセトキシエチル、3 - (1 - ピロリジニル) プロピオン酸 2 - オキソテトラヒドロフラン - 3 - イル、3 - モルホリノ

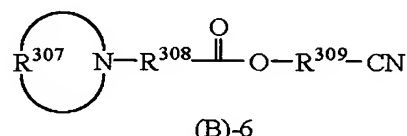
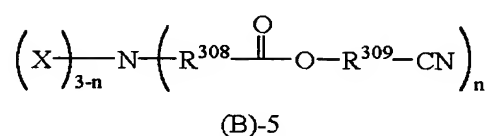
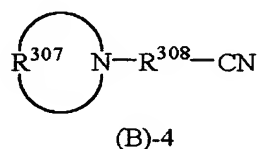
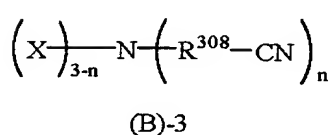
ロピオン酸テトラヒドロフルフリル、3-ピペリジノプロピオン酸グリシジル、3-モルホリノプロピオン酸2-メトキシエチル、3-(1-ピロリジニル)プロピオン酸2-(2-メトキシエトキシ)エチル、3-モルホリノプロピオン酸ブチル、3-ピペリジノプロピオン酸シクロヘキシル、 $\alpha$ -(1-ピロリジニル)メチル- $\gamma$ -ブチロラクトン、 $\beta$ -ピペリジノ- $\gamma$ -ブチロラクトン、 $\beta$ -モルホリノ- $\delta$ -バレロラクトン、1-ピロリジニル酢酸メチル、ピペリジノ酢酸メチル、モルホリノ酢酸メチル、チオモルホリノ酢酸メチル、1-ピロリジニル酢酸エチル、モルホリノ酢酸2-メトキシエチルで挙げることができる。

【0076】

更に、一般式(B)-3～(B)-6で表されるシアノ基を含む塩基性化合物を添加することができる。

【0077】

【化24】



(式中、X、 $\text{R}^{307}$ 、 $n$ は前述の通り、 $\text{R}^{308}$ 、 $\text{R}^{309}$ は同一又は異種の炭素数1～4の直鎖状又は分岐状のアルキレン基である。)

【0078】

シアノ基を含む塩基は、具体的には3-(ジエチルアミノ)プロピオニトリル、N,N-ビス(2-ヒドロキシエチル)-3-アミノプロピオニトリル、N,N-ビス(2-アセトキシエチル)-3-アミノプロピオニトリル、N,N-ビス(2-ホルミルオキシエチル)-3-アミノプロピオニトリル、N,N-ビス(2-メトキシエチル)-3-アミノプロピオニトリル、N,N-ビス[2-(メトキシメトキシ)エチル]-3-アミノプロピオニトリル、N-(2-シアノエチル)-N-(2-メトキシエチル)-3-アミノプロピオン酸

メチル、N-(2-シアノエチル)-N-(2-ヒドロキシエチル)-3-アミノプロピオン酸メチル、N-(2-アセトキシエチル)-N-(2-シアノエチル)-3-アミノプロピオン酸メチル、N-(2-シアノエチル)-N-エチル-3-アミノプロピオノニトリル、N-(2-シアノエチル)-N-(2-ヒドロキシエチル)-3-アミノプロピオノニトリル、N-(2-アセトキシエチル)-N-(2-シアノエチル)-3-アミノプロピオノニトリル、N-(2-シアノエチル)-N-(2-ホルミルオキシエチル)-3-アミノプロピオノニトリル、N-(2-シアノエチル)-N-(2-メトキシエチル)-3-アミノプロピオノニトリル、N-(2-シアノエチル)-N-[2-(メトキシメトキシ)エチル]-3-アミノプロピオノニトリル、N-(2-シアノエチル)-N-(3-ヒドロキシ-1-プロピル)-3-アミノプロピオノニトリル、N-(3-アセトキシ-1-プロピル)-N-(2-シアノエチル)-3-アミノプロピオノニトリル、N-(2-シアノエチル)-N-(3-ホルミルオキシ-1-プロピル)-3-アミノプロピオノニトリル、N-(2-シアノエチル)-N-テトラヒドロフルフリル-3-アミノプロピオノニトリル、N,N-ビス(2-シアノエチル)-3-アミノプロピオノニトリル、ジエチルアミノアセトニトリル、N,N-ビス(2-ヒドロキシエチル)アミノアセトニトリル、N,N-ビス(2-アセトキシエチル)アミノアセトニトリル、N,N-ビス(2-ホルミルオキシエチル)アミノアセトニトリル、N,N-ビス(2-メトキシエチル)アミノアセトニトリル、N,N-ビス[2-(メトキシメトキシ)エチル]アミノアセトニトリル、N-シアノメチル-N-(2-メトキシエチル)-3-アミノプロピオン酸メチル、N-シアノメチル-N-(2-ヒドロキシエチル)-3-アミノプロピオン酸メチル、N-(2-アセトキシエチル)-N-シアノメチル-3-アミノプロピオン酸メチル、N-シアノメチル-N-(2-ヒドロキシエチル)アミノアセトニトリル、N-(2-アセトキシエチル)-N-(シアノメチル)アミノアセトニトリル、N-シアノメチル-N-(2-ホルミルオキシエチル)アミノアセトニトリル、N-シアノメチル-N-(2-メトキシエチル)アミノアセトニトリル、N-シアノメチル-N-[2-(メトキシメトキシ)エチル]アミノアセトニトリル、N-(シアノメチル)-N-(3-ヒドロキシ-

1-プロピル) アミノアセトニトリル、N-(3-アセトキシ-1-プロピル)-N-(シアノメチル) アミノアセトニトリル、N-シアノメチル-N-(3-ホルミルオキシ-1-プロピル) アミノアセトニトリル、N, N-ビス(シアノメチル) アミノアセトニトリル、1-ピロリジンプロピオノニトリル、1-ペペリジンプロピオノニトリル、4-モルホリンプロピオノニトリル、1-ピロリジンアセトニトリル、1-ペペリジンアセトニトリル、4-モルホリンアセトニトリル、3-ジエチルアミノプロピオン酸シアノメチル、N, N-ビス(2-ヒドロキシエチル)-3-アミノプロピオン酸シアノメチル、N, N-ビス(2-アセトキシエチル)-3-アミノプロピオン酸シアノメチル、N, N-ビス(2-ホルミルオキシエチル)-3-アミノプロピオン酸シアノメチル、N, N-ビス(2-メトキシエチル)-3-アミノプロピオン酸シアノメチル、N, N-ビス[2-(メトキシメトキシ)エチル]-3-アミノプロピオン酸シアノメチル、3-ジエチルアミノプロピオン酸(2-シアノエチル)、N, N-ビス(2-ヒドロキシエチル)-3-アミノプロピオン酸(2-シアノエチル)、N, N-ビス(2-アセトキシエチル)-3-アミノプロピオン酸(2-シアノエチル)、N, N-ビス(2-ホルミルオキシエチル)-3-アミノプロピオン酸(2-シアノエチル)、N, N-ビス(2-メトキシエチル)-3-アミノプロピオン酸(2-シアノエチル)、N, N-ビス[2-(メトキシメトキシ)エチル]-3-アミノプロピオン酸(2-シアノエチル)、1-ピロリジンプロピオン酸シアノメチル、1-ペペリジンプロピオン酸シアノメチル、4-モルホリンプロピオン酸シアノメチル、1-ピロリジンプロピオン酸(2-シアノエチル)、1-ペペリジンプロピオン酸(2-シアノエチル)、4-モルホリンプロピオン酸(2-シアノエチル)が例示される。

#### 【0079】

なお、本発明塩基性化合物の配合量は全ベース樹脂100部に対して0.001~2部、特に0.01~1部が好適である。配合量が0.001部より少ないと配合効果がなく、2部を超えると感度が低下しすぎる場合がある。

#### 【0080】

本発明のレジスト材料の基本的構成成分は上記の重合体、酸発生剤、有機溶剤

及び塩基性化合物であるが、必要に応じて更に、溶解阻止剤、酸性化合物、安定剤、色素、界面活性剤などの他の成分を添加してもよい。

#### 【0081】

本発明のレジスト材料を使用してパターンを形成するには、公知のリソグラフィ技術を採用して行うことができ、例えば、シリコンウエハー等の基板上にスピンコーティング等の手法で膜厚が $0.3 \sim 2.0 \mu\text{m}$ となるように塗布し、これをホットプレート上で $60 \sim 150^\circ\text{C}$ 、 $1 \sim 10$ 分間、好ましくは $80 \sim 130^\circ\text{C}$ 、 $1 \sim 5$ 分間プリバークする。次いで目的のパターンを形成するためのマスクを上記のレジスト膜上にかざし、遠紫外線、エキシマレーザー、X線等の高エネルギー線又は電子線を露光量 $1 \sim 200 \text{ mJ} / \text{cm}^2$ 、好ましくは $10 \sim 100 \text{ mJ} / \text{cm}^2$ となるように照射した後、ホットプレート上で、 $60 \sim 150^\circ\text{C}$ 、 $1 \sim 5$ 分間、好ましくは $80 \sim 130^\circ\text{C}$ 、 $1 \sim 3$ 分間ポストエクスポージャーバーク（PEB）する。更に、 $0.1 \sim 5\%$ 、好ましくは、 $2 \sim 3\%$ のテトラメチルアンモニウムヒドロキシド（TMAH）等のアルカリ水溶液の現像液を用い、 $0.1 \sim 3$ 分間好ましくは $0.5 \sim 2$ 分間、浸漬（dip）法、パドル（puddle）法、スプレー（spray）法等の常法により現像して、基板上に目的のパターンが形成される。なお、本発明のレジスト材料は、特に高エネルギー線の中でも $248 \sim 193 \text{ nm}$ の遠紫外線又はエキシマレーザー、X線及び電子線による微細パターンニングに最適である。また、上記範囲が上限又は下限から外れる場合は、目的のパターンを得ることができない場合がある。

#### 【0082】

##### 【実施例】

以下、実施例を示して、本発明を更に具体的に説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。

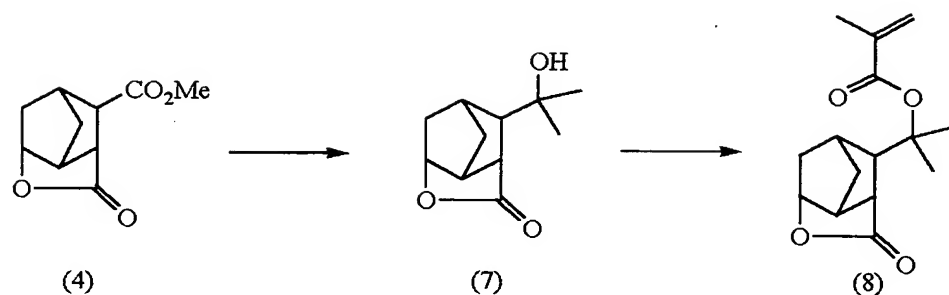
#### 【0083】

【実施例1】 3-（1-メタクリロイルオキシ-1-メチルエチル）-2,6-ノルボルナンカルボラクトン [一般式（1）において $R^1 = R^2 = \text{メチル基}$ 、であるメタクリレート] の合成。

#### 【0084】



## 【化 25】



## 【0085】

式(4)で示される2, 6-ノルボルナンカルボラクトン-3-カルボン酸メチル80gのテトラヒドロフラン (THF) (500ml) 溶液に、メチルマグネシウムクロリドTHF溶液 (860mmol) を窒素下、攪拌しながら0℃で加え、その後1時間攪拌した。塩化アンモニウム水溶液を加えて反応を停止したのち、通常の水系後処理 (aqueous work-up) を行った。溶媒を減圧留去することにより、式(7)で示される3-(1-ヒドロキシ-1-メチルエチル)-2, 6-ノルボルナンカルボラクトンを得た。

## 【0086】

次に、得られた3-(1-ヒドロキシ-1-メチルエチル)-2, 6-ノルボルナンカルボラクトン、トリエチルアミン70g、ジクロロメタン400gの混合物に氷冷下、攪拌しながら塩化メタクリロイル55gを加え、その後室温で12時間攪拌した。水を加えて反応を停止したのち、通常の水系後処理 (aqueous work-up) を行った。溶媒を減圧留去後、生じた固体をヘキサンで洗浄、減圧乾燥することにより、式(8)で示される3-(1-メタクリロイルオキシ-1-メチルエチル)-2, 6-ノルボルナンカルボラクトン86gを得た (2, 6-ノルボルナンカルボラクトン-3-カルボン酸メチルより収率80%)。

## 【0087】

(IR、NMR分析結果)

IR (KBr) :

$\nu = 2971, 2960, 2951, 1763, 1711, 1637, 1463, 1450, 1388, 1373, 1331, 1311, 1273, 1203,$

1167, 1144, 1126, 1115, 1049, 1012, 968, 957, 945  $\text{cm}^{-1}$

$^1\text{H-NMR}$  (270MHz in  $\text{CDCl}_3$ ):

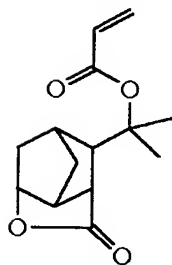
$\delta = 1.32$  (3H, s), 1.50 (1H, m), 1.54 (3H, s), 1.65-1.80 (2H, m), 1.90 (3H, m), 2.20 (1H, m), 2.45 (1H, m), 2.53 (1H, m), 3.05-3.15 (2H, m), 5.03 (1H, m), 5.57 (1H, m), 6.17 (1H, m).

【0088】

【実施例2】 3-(1-アクリロイルオキシ-1-メチルエチル)-2,6-ノルボルナンカルボラクトン [一般式(1)において $\text{R}^1$ =水素原子、 $\text{R}^2$ =メチル基であるアクリレート] の合成。

【0089】

【化26】



(9)

【0090】

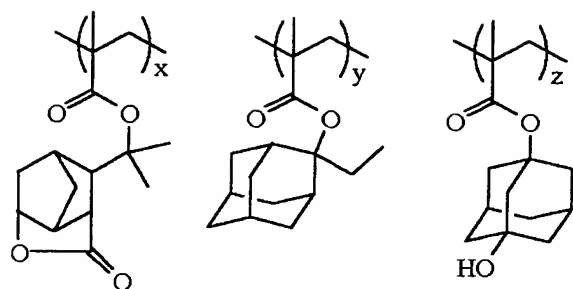
塩化メタクリロイルの替わりに塩化アクリロイル50gを用いた以外は実施例1と同様の反応で式(9)で示される3-(1-アクリロイルオキシ-1-メチルエチル)-2,6-ノルボルナンカルボラクトンを合成した。式(9)で示される化合物の2,6-ノルボルナンカルボラクトン-3-カルボン酸メチル基準の収率は76%であった。

【0091】

【実施例3】 下記構造式(10)で示される重合体の合成(式中 $x = z = 0.35$ 、 $y = 0.30$ )。

【0092】

## 【化 2 7】



(10)

## 【0 0 9 3】

実施例 1 で得られたメタクリレート 9. 2 g、2-エチル-2-アダマンチルメタクリレート 7. 4 g、3-ヒドロキシ-1-アダマンチルメタクリレート 8. 3 g、N, N'-アゾビスイソブチロニトリル 6 0 m g、テトラヒドロフラン 8 0 m l の混合物を窒素雰囲気下、6 0 °C で 2 0 時間加熱撹拌した。放冷後、激しく撹拌したメタノール 2 L 中に反応混合物を滴下し、析出した沈澱を濾別分離した。得られた固体をメタノール洗浄後、減圧乾燥し目的の重合体を 1 9. 9 g 得た。収率 8 0 %。<sup>1</sup>H-NMR スペクトルの積分比より共重合比はおおよそ 3 5 : 3 0 : 3 5 であった。GPC 分析による重量平均分子量はポリスチレン換算で 9, 8 0 0、分散度 (M<sub>w</sub>/M<sub>n</sub>) は 1. 8 0 であった。

## 【0 0 9 4】

【実施例 4】重合体を用いたレジストパターンの形成

実施例 3 で得られた重合体を用いて、以下に示す組成でレジスト材料を調製した。

- (A) ベースポリマー（実施例 3 で得られた重合体）8 0 重量部
- (B) 酸発生剤としてトリフルオロメタンスルホン酸トリフェニルスルホニウム 1. 0 重量部
- (C) 溶剤としてプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート 4 8 0 重量部
- (D) 塩基性化合物としてトリブチルアミン 0. 0 8 重量部

## 【0 0 9 5】

このレジスト材料を孔径 0. 2 μm のテフロン（登録商標）フィルターを用い

て濾別した後、90℃、40秒間ヘキサメチルジシラザンを噴霧したシリコンウエハー上へ回転塗布し、110℃、90秒間の熱処理を施して、厚さ500nmのレジスト膜を形成した。これをArFエキシマレーザー光で露光し、110℃、90秒間の熱処理を施した後、23℃まで冷却し、2.38%のテトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液を用いて、23℃、60秒間浸漬現像を行い、1:1のライン・アンド・スペース・パターンを形成した。現像済ウエハーを上空SEMで観察したところ、0.13μmのパターンまでパターン剥がれなく解像していることが確認された。このことから本発明のフォトリジスト材料は優れた基板密着性及び解像性を有することが分かった。

## 【0096】

## 〔実施例5〕重合体の透明性の評価

実施例3で得た重合体1.0gをシクロヘキサノン6.0gに溶解したのち、孔径0.2μmのテフロン（登録商標）フィルターを用いて濾過した。得られた溶液を石英基板上に回転塗布し、90℃、60秒間の熱処理を施して、膜厚500nmの薄膜を形成した。この薄膜について、紫外可視分光光度計を用いて193nmにおける透過率を測定したところ、500nmあたり78%の透過率であったこの結果から本発明の重合体はエキシマレーザー用フォトリジストベースポリマーとして十分な透明性を有することが確認された。

## 【0097】

## 〔実施例6〕重合体のエッチング耐性の評価

実施例3で得た重合体2gをシクロヘキサノン10gに溶解したのち、孔径0.2μmのテフロン（登録商標）フィルターを用いて濾過した。得られた溶液をシリコンウエハー上に回転塗布し、90℃、60秒間の熱処理を施して、膜厚700nmの薄膜を形成した。この薄膜についてリアクティブイオンエッチング装置を用いて、Power100W、圧力5Pa、ガス流量30ml/minの条件でCF<sub>4</sub>ガスに対するエッチング速度を測定した。その結果、エッチング速度（ノボラックレジストを1.00として規格化した値）は1.10であった。一方、比較のためにKrFレジストのベースポリマーとして使用されているポリ（p-ヒドロキシスチレン）についても測定を行い、エッチング速度は1.20で

あった。この結果から本発明の重合体は $\text{CF}_4$ ガスに対するエッチング速度が遅く、ドライエッチング耐性に優れていることが確認された。

【 0 0 9 8 】

【発明の効果】

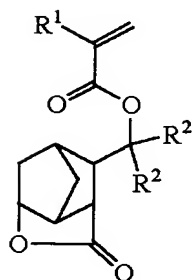
本発明の重合体は、透明性、特にエキシマレーザー露光波長での透明性及びドライエッチング耐性に優れ、更に、本発明の重合体を用いて調製したレジスト材料は、高エネルギー線によく感応し、解像性に優れ、電子線や遠紫外線による微細加工に有用である。また、基板密着性に優れるため、微細でしかも基板に対して垂直なパターンを容易に形成でき、超 L S I 製造用の微細パターン形成材料として好適である。従って、本発明のラクトン構造を有する三級（メタ）アクリレート化合物は、レジスト材料のベースポリマー用モノマーとしてレジストの解像性とエッチング耐性をともに向上させる上で非常に有用である。

【書類名】 要約書

【要約】

【解決手段】 下記一般式（１）で示される（メタ）アクリレート化合物。

【化１】



(1)

（式中、 $R^1$ は水素原子又はメチル基、 $R^2$ は炭素数１～１０の直鎖状、分岐状又は環状の１価炭化水素基を表す。又は、 $R^2$ 同士が互いに結合してこれら $R^2$ が結合する炭素原子と共に環を形成してもよい。）

【効果】 式（１）の（メタ）アクリレート化合物を用いて得られる重合体は、透明性、特にエキシマレーザー露光波長での透明性及びドライエッチング耐性に優れ、更に、この重合体を用いて調製したレジスト材料は、高エネルギー線によく感応し、解像性に優れ、電子線や遠紫外線による微細加工に有用である。

【選択図】 なし

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000002060]

1. 変更年月日	1990年 8月22日
[変更理由]	新規登録
住 所	東京都千代田区大手町二丁目6番1号
氏 名	信越化学工業株式会社